

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-507892
(P2000-507892A)

(43) 公表日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F i	テーマコード (参考)
B 2 9 B 15/04		B 2 9 B 15/04	
7/30		7/30	
C 0 8 C 1/14		C 0 8 C 1/14	
C 0 8 J 3/20	C E Q	C 0 8 J 3/20	C E Q A
C 0 8 C 21/00		C 0 8 L 21/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全174頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-535528
(86) (22) 出願日 平成9年3月25日 (1997. 3. 25)
(85) 翻訳文提出日 平成10年10月1日 (1998. 10. 1)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 7 / 0 5 2 7 6
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 3 6 7 2 4
(87) 国際公開日 平成9年10月9日 (1997. 10. 9)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 6 2 5 , 1 6 3
(32) 優先日 平成8年4月1日 (1996. 4. 1)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 2 0 , 4 7 9
(32) 優先日 平成8年6月13日 (1996. 6. 13)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

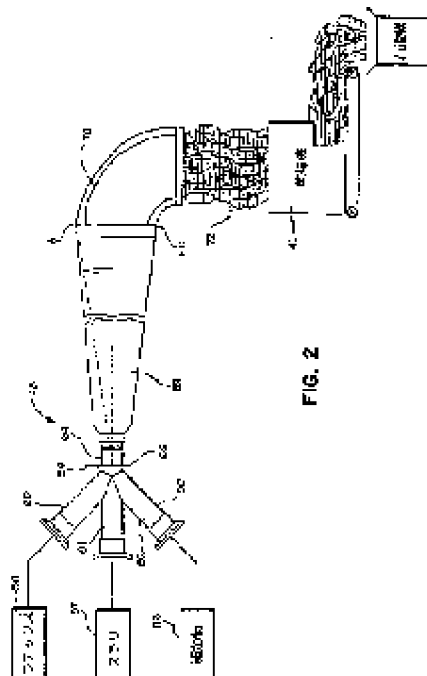
(71) 出願人 キャボット コーポレイション
アメリカ合衆国、マサチューセッツ
02108 1806, ボストン, ステイト スト
リート 75
(72) 発明者 チュン, ビン
アメリカ合衆国、ニューハンプシャー
03063, ナッシュua, ディアコン ドライブ
12
(72) 発明者 マンリー, メリンダ エイ,
アメリカ合衆国、マサチューセッツ
02167, ニュートン, アルゴノーン ロード
65
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なエラストマー複合体、その製法および装置

(57) 【要約】

混合ゾーンから凝固ゴムゾーンを通過して反応装置の排出端部まで半拘束流の形の混合物を連続的に形成するべく凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに微粒子を充てん材とエラストマーラテックスの液体流が供給される、新しい連続流方法及び装置により、エラストマー複合体が製造される。該微粒子充てん材流体は、排出端部に至る前に微粒子充てん材でエラストマーを実質的に完全に凝固するべく充分活発にエラストマーラテックス流体を巻込むためジェットストリームを形成するような形で、混合ゾーンに対し高圧下で供給される。酸又は塩溶液などに対する露呈が関与する凝固段階を必要とせず、効率の高い有効なエラストマー成形が達成される。新規なエラストマー複合体が製造される。かかる新規なエラストマー複合体は、硬化させても又はさせなくてもよく、充てん材の選択、エラストマー、充てん材投入レベル及びマクロ分散といったこれまで達成されたことのない材料特性を組合わせるものである。



【特許請求の範囲】

1. エラストマー複合体を製造する方法において；

混合ゾーンから排出端部まで延びる細長い凝固ゴムゾーンを構成する凝固ゴム反応装置の該混合ゾーンに対し、エラストマーラテックスを含む第1の流体の連続流を供給する段階；

エラストマーラテックスと混合物を形成するべく凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対し加圧下で、微粒子充てん材を含む第2の流体の連続流を供給する段階を含み、該混合物が排出端部まで連続流として移行し、微粒子充てん材がエラストマーラテックスを凝固させるのに有効であり、混合ゾーン内での該第1の流体と該第2の流体の混合が、排出端部に至る前に微粒子充てん材でエラストマーラテックスを実質的に完全に凝固させるのに十分なほど精力的なものであり；さらに

— 凝固ゴム反応装置の排出端部からエラストマー複合体の実質的連続流を排出する段階；

を含んで成る方法。

2. 第2の流体が、秒速100～800フィートでノズルを通して混合ゾーンに供給される、請求項1に記載のエラストマー複合体製造方法。

3. 第1の流体が、秒速12フィート未満で混合ゾーン内に連続的に供給される請求項2に記載のエラストマー複合体製造方法。

4. エラストマーラテックスが天然ゴムラテックスであり、微粒子充てん材がカーボンブラックである請求項1に記載のエラストマー複合体製造方法。

5. 混合ゾーンに補助流体を供給する段階をさらに含んで成り、補助流体が混合物と実質的に反応性をもたない、請求項1に記載の

エラストマー複合体製造方法。

6. 補助流体が空気である請求項5に記載のエラストマー複合体製造方法。

7. 凝固ゴムゾーンが、混合ゾーンから排出端部へ方向に漸進的に増大する断面積を有する、請求項1に記載のエラストマー複合体製造方法。

8. 微粒子充てん材がエラストマー中に分散したエラストマー複合体を調製す

る連続流方法において

A) (i) 凝固ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに対しエラストマーラテックス流体を連続的に供給すると同時に、

(ii) 混合ゾーン内に連続ジェットとして微粒子充てん材流体を供給することにより微粒子充てん材流体中にエラストマーラテックス流体を巻込むこと、
 によって、流入端部から排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って延びる1つの細長い凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置の中で加圧下で、混合されたエラストマーラテックスと微粒子充てん材の半拘束連続を樹立する段階；及び

B) 段階A (i) 及びA (ii) に従った流体流の供給と同時にエラストマー複合体小球の実質的に一定の流量を凝固ゴム反応装置の排出端部から排出する段階；

を含んで成る方法。

9. エラストマーラテックスの凝固は、それが凝固ゴム反応装置の排出端部から排出されるにつれてエラストマー複合体小球の中で実質的に完全になる、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

10. 混合ゾーンと流動的連絡状態にある流入ポートを有するホモジナイザ内の流体中の微粒子充てん材の高エネルギー分散により、

微粒子充てん材流体を調製する段階をさらに含んで成る、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

11. 液体エラストマーが、秒速100～800フィートでノズルを通して混合ゾーン内に供給される請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

12. ノズルを通る液体スラリーの速度が秒速200～500フィートである請求項11に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

13. エラストマーラテックスを混合ゾーンに供給する前にエラストマー内に少量の添加物を予備混合する段階をさらに含んで成る、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

14. 微粒子充てん材流体が、水性カーボンブラック分散である請求項8に記載

の連続流エラストマー複合体製造方法。

15. 微粒子充てん材流体には、ケイ素処理されたカーボンブラック、ヒュームドシリカ、沈降シリカ及びそれらのいずれかの混合物が含まれる、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

16. エラストマーラテックス流体が、基本的に天然ゴムラテックスで構成されている、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

17. 天然ゴムラテックスが天然ゴムラテックス濃縮物である、請求項16に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

18. 天然ゴムラテックスがフォームドラテックスである請求項16に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

19. エラストマーラテックス流体及び微粒子充てん材流体と同時に添加物流体を別々に混合ゾーンに対し連続的に供給することによって、半拘束流の中に添加物を混合する段階をさらに含んで成る、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

20. 添加物が、オゾン劣化防止剤、酸化防止剤、可塑剤、加工助剤、樹脂、難燃剤、エキステンダ油、潤滑剤及びそれらのいずれかの混合物の中から選ばれる、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

21. 加圧ガス混合ゾーン内に注入される段階をさらに含んで成る請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

22. 加圧ガスが別々に混合ゾーン内に注入される請求項21に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

23. 加圧ガスが、微粒子充てん材流体と合わせてノズルを通して混合ゾーン内に注入される請求項21に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

24. 段階A (i) が、多重ノズルを通して連続的に混合ゾーンに微粒子充てん材流体の多重流れを供給することを含んでいる、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

25. 段階A (i) 及びA (ii) と同時に、混合ゾーンに対し少なくとも1つのエラストマーラテックス流体の補助的流れを供給することをさらに含んで成る請

請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

26. 乾燥機を通して、凝固ゴム反応装置の排出端部から受け取ったエラストマー複合体の小球を乾燥させる段階をさらに含んで成る、請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

27. 乾燥段階の後、エラストマー複合体を25～75ポンドの重だけ順次圧縮することによりエラストマー複合体をペールにする段階をさらに含んで成る請求項26に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

28. エラストマーラテックス流体が10psig未満の圧力で供給され、微粒子充てん材流体が少なくとも75psigの圧力下で供給される

請求項8に記載の連続流エラストマー複合体製造方法。

29. 天然ゴムラテックスをカーボンブラックで凝結させることによりゴムマスターバッチを製造する連続流方法において、

A) (i) 凝固ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに対し連続的に天然ゴムラテックスの液体流を供給すると同時に；

(ii) 液体スラリーを連続的ジェットとして混合ゾーン内に供給することによりカーボンブラックの液体スラリー内に連続して天然ゴムラテックスを巻込むこと；

によって流入端部から開放排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って全体として管状の凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置内で混合された天然ゴムラテックスとカーボンブラックの半拘束連続流を樹立する段階；及び

B) 同時に、凝固ゴム反応装置の排出端部からゴムマスターバッチ小球を排出する段階、
を含んで成る方法。

30. 天然ゴム中に細かく分散したカーボンブラック、ケイ素処理されたカーボンブラック、ヒュームドシリカ、沈降シリカ及びそれらの混合物の中から選択された微粒子充てん材を含んで成る、連続流エラストマー複合体製造方法において、

— ホモジナイザ内での水性液体中の微粒子充てん材の高エネルギー分散により微粒子充てん材流体を調製する段階；及び

(i) 凝固ゴム反応装置の流入端部と密封された流動的連絡状態で混合ヘッドにより構成されかつ凝固ゴムゾーンと同軸的に延びている混合ゾーンに対し連続的に秒速10フィート未満で天然ゴムラテックスの液体流を供給すると同時に、

(ii) 凝固ゴムゾーンと実質的に同軸の供給管を通して凝固ゴムゾーンの流入端部の方向で混合ゾーン内に微粒子充てん材流体を投

射することによって微粒子充てん材流体の中に連続的に天然ゴムラテックスを巻込む（ここで、微粒子充てん材流体は秒速200～500フィートで供給管から退出すること、

によって、流入端部から排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って全体として管状の凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置内で、混合された天然ゴムラテックスと微粒子充てん材の半拘束連続流を樹立する段階；

微粒子充てん材による天然ゴムラテックスの凝固が実質的に完全であるマスターバッチ小球を凝固ゴム反応装置の排出端部から同時にかつ連続的に排出する段階；及び

少なくとも1つの乾燥機内で凝固ゴム反応装置から排出されたマスターバッチ小球を同時にかつ連続的に乾燥しペレット化する段階；

を含んで成る方法。

31. 微粒子充てん材がエラストマー中に分散したエラストマー複合体を製造するための装置において、

混合ゾーン及び該ゾーンから排出端部まで延びる細長い凝固ゴムゾーンを構成する凝固ゴム反応装置；

混合ゾーンに連続的にエラストマーラテックス流体を供給するためのラテックス供給手段；及び

エラストマーラテックス流体が混合ゾーンから凝固ゴムゾーンの排出端部まで進行している状態で1つの混合物を形成するべく混合ゾーン内に連続ジェットとして微粒子充てん材流体を供給するための充てん材供給手段を含んで成り、混合ゾーンと排出端部の間の距離が、排出端部に至る前のエラストマーラテック

スの実質的に完全な凝固を可能にするのに充分なものである装置。

32. 充てん材供給手段が、ノズルを通して混合ゾーンに対し秒速

100～600フィートで微粒子充てん材流体を連続的に供給するためのものである、請求項31に記載のエラストマー複合体を製造するための装置。

33. ラテックス供給手段が、秒速8フィート未満で混合ゾーン内に連続的にエラストマーラテックス流体を供給するためのものである、請求項32に記載のエラストマー複合体製造装置。

34. 充てん材供給手段が、少なくとも1平方インチ（ゲージ）あたり75ポンドの圧力で混合ゾーンに連続的に微粒子充てん材流体を供給するためのものである、請求項31に記載のエラストマー複合体製造装置。

35. ラテックス供給手段が、1平方インチあたり12ポンド未満の圧力で混合ゾーン内に連続的にエラストマーラテックス流体を供給するためのものである、請求項34に記載のエラストマー複合体製造装置。

36. 混合ゾーンに対し加圧流体の付加的流れを同時に供給するための補助供給手段をさらに含んで成る請求項31に記載のエラストマー複合体製造装置。

37. 加圧流体が空気である、請求項36に記載のエラストマー複合体製造装置。

38. 凝固ゴムゾーンが混合ゾーンと排出端部の間に漸進的に増大する断面積を有している、請求項31に記載のエラストマー複合体製造装置。

39. 微粒子充てん材がエラストマー内に分散したエラストマー複合体の連続流製造用装置において、

流入端部から排出端部に向かって漸進的に増大する断面積を伴って延びる細長い凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置；

凝固ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに連続的にエラス

トマーラテックス流体を供給するための手段；及び

排出端部に向かって凝固ゴムゾーン内の混合されたエラストマーラテックス及び微粒子充てん材の半拖束流を作り出し、排出端部に至る前に微粒子充てん材でのエラストマーラテックスの実質的凝固を達成するよう充分活発に混合ゾー

ン内に微粒子充てん材流体を供給するための手段、
を含んで成る装置。

40. 微粒子充てん材がエラストマー中に分散したエラストマー複合体を製造するための装置において、

流入端部から排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って延びる細長い凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置；

凝固ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに連続的にエラストマーラテックス流体を供給するための手段；及び

微粒子充てん材流体と共に混合物の中にエラストマーラテックス流体を巻込み、混合物が排出端部に到着する前に微粒子充てん材でエラストマーラテックスを完全に凝固させるのに有効な圧力で微粒子充てん材流体の連続ジェットを混合ゾーンに供給するための手段；
を含んで成る装置。

41. 混合ゾーンが混合ヘッド内にあり、細長い凝固ゴムゾーンと実質的に同軸である、請求項40に記載のエラストマー複合体の連続流製造用装置。

42. 混合ヘッドが凝固ゴムゾーンエクステンダに対し密封されている、請求項41に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

43. 微粒子充てん材流体を供給するための手段が、凝固ゴムゾーンに向かって開放したスラリーノズル先端部まで混合ゾーンと実質的に同軸的に延びる第1の供給管を含んでいる請求項42に記載のエ

ラストマー複合体連続流製造用装置。

44. 混合ヘッドが、流入ポートから凝固ゴムゾーンに向かって延びる凝固ゴムゾーンと実質的に同軸の第1の供給流路を形成し；

第1の供給流路内で同軸的に延びている第1の供給管が流入ポートにおいて混合ヘッドと流入密封シールを形成する；

請求項43に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

45. 第1の供給管が流入ポートからスラリーノズル先端部まで延び、スラリーノズル先端部のすぐ上流にある第1の供給管内の一定直径のランドがその直径の

少なくとも3倍の軸方向寸法を有している、請求項44に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

46. エラストマーラテックス流体を供給するための手段には、混合ゾーンから離れた第2の流入ポートから混合ゾーンとの接合部まで延びる、第1の供給流路に対し 30° ～ 90° の角度で混合ヘッドにより形成された第2の供給流路が含まれている請求項44に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

47. 混合ゾーンの直ぐ下流の凝固ゴムゾーンの断面積が第1の供給管の断面積の2倍以上である請求項45に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

48. 混合ゾーンの直ぐ下流の凝固ゴムゾーンの断面積が、第1の供給管の断面積の約4～8倍である請求項47に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

49. 混合ヘッドが、混合ゾーンから離れた流入ポートから混合ゾーンとの接合部まで延びる、第1の供給流路に対し 30° ～ 90° の角度を成す少なくとも1つの付加的供給流路を形成している、請求項45に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

50. 流入端部から排出端部まで延びる凝固ゴムゾーンの少なくとも

も第1の部分が、円形断面と中心長手方向軸を有し、該円形断面は、中心長手方向軸に対し0度以上25度未満の全体的角度を成してサイズを増大していく、請求項40に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

51. 凝固ゴムゾーンの断面積が、排出端部に向かって連続的に増大する、請求項40に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

52. 凝固ゴムゾーンの断面積が、流入端部から排出端部に向かって段階的に増大する、請求項50に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

53. 凝固ゴムゾーンの前記第1の部分が、

実質的に一定の直径 D_1 をもち、流入端部から排出端部まで、 D_1 の少なくとも3倍である長さ L_1 だけ延びる第1の区分；及び

直前の区分の断面積の少なくとも2倍の実質的に一定の断面積及びその断面直径の少なくとも3倍の長さを各々有している多数の付加的区分；を含んでいる、請求項51に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

54. 第1の区分の長さ L_1 がその直径 D_1 の約12～18倍である、請求項53に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

55. 流入端部から排出端部まで延びる凝固ゴムゾーンが、円形断面を有し、排出端部に向かって段階的にサイズを増大し、しかも

ノズルの断面直径の5～8倍に等しい実質的に一定の断面直径 D_1 、断面積 A_1 及び D_1 の12～18倍の長さ L_1 を有する流入端部で始まる第1の区分；

実質的に一定の断面直径 D_2 、 A_1 の約2倍の断面積 A_2 及び D_2 の約3～7倍の長さ L_2 を有する、第1の区分に対して形を

揃えた連結部分から排出端部に向かって延びる第2の区分、

実質的に一定の断面直径 D_3 、 A_2 の約2倍の断面積 A_3 、及び D_3 の約3～7倍の長さ L_3 を有する、第2の区分に対して形を揃えた連結部分から排出端部に向かって延びる第3の区分；及び

実質的に一定の断面直径 D_4 、 A_3 の約2倍の断面積 A_4 、及び D_4 の約3～7倍の長さ L_4 を有する、第3の区分に対して形を揃えた連結部分から排出端部に向かって延びる第4の区分；

を有する、請求項54に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

56. 凝固ゴムゾーンの排出端部からエラストマー複合体を収容しこれを多重収容部位のいずれかまで選択的に通過させるためのダイバータをさらに含んで成る請求項40に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

57. ダイバータには、凝固ゴム反応装置の排出端部に取付けられた第1の端部と多重収容部位のいずれかまで移動可能な第2の端部を有する可とう性導管が含まれている請求項56に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

58. 微粒子充てん材流体を供給するための手段には、75psigよりも大きい前記圧力を発生させるための圧送手段が含まれ、エラストマーラテックス流体を供給するための手段には、10psig未満のエラストマーラテックス流体圧力を発生させるための保持用タンク及び供給ラインが含まれている、請求項56に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

59. 微粒子充てん材流体が、担体液の中にカーボンブラックを含むカーボンブ

ラックスラリーであり、該流体を混合ゾーンに供給するための手段と流動的連絡状態にあるカーボンブラックスラリー調製手段をさらに含み、

混合物流体を排出するための排出ポートを有する、カーボンブラックとキャリア液の撹拌混合物のための混合用タンク；

混合用タンクの排出ポートと流動的連絡状態にある取入れポート及び分散流体を排出するための出口ポートを有する、分散流体を形成するべくキャリア液中にカーボンブラックを分散させるためのコロイドミル；及び

コロイドミルの排出ポートと流動的連絡状態にある入口ポート及び、混合ゾーンに対し微粒子充てん材流体を供給するための手段までカーボンブラックスラリーを移送するための流出ポートを有する、カーボンブラックスラリーを形成するべくキャリア液中にカーボンブラックをより細かく分散するためのホモジナイザ；

を含んで成る請求項40に記載のエラストマー複合体連続流製造用装置。

60. 微粒子充てん材が、

— 混合ゾーンから排出端部まで延びる細長い凝固ゴムゾーンを構成する凝固ゴム反応装置の該混合ゾーンに対し、エラストマーラテックスを含む第1の流体の連続流を供給すること；

エラストマーラテックスと混合物を形成するべく凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対し加圧下で、微粒子充てん材を含む第2の流体の連続流を供給すること（ここで該混合物は排出端部まで連続流として移行し、微粒子充てん材はエラストマーラテックスを凝固させるのに有効であり、混合ゾーン内での該第1の流体と該第2の流体の混合は、排出端部に至る前に微粒子充てん材でエラストマーラテックスを実質的に完全に凝固させるのに十分なほど活発なものである）；及び

凝固ゴム反応装置の排出端部からエラストマー複合体の実質的連続流を排出すること；

によって分散させられた、エラストマーを含むエラストマー複合体。

61. A) (i) 凝固ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに対しエラストマーラテックス流体を連続的に供給すると同時に、

(ii) 混合ゾーン内に連続ジェットとして微粒子充てん材流体を供給することにより微粒子充てん材流体中にエラストマーラテックス流体を巻込むこと、
 によって、流入端部から排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って延びる1つの細長い凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置の中で加圧下で、混合されたエラストマーラテックスと微粒子充てん材の半拘束連続流を樹立する段階；及び

B) 段階A (i) 及びA (ii) に従った流体の流れの供給と同時にエラストマーマスターバッチ小球の實質的に一定の流量を凝固ゴム反応装置の排出端部から排出する段階；

を含む連続流方法によって形成される、エラストマー中に細かく分散した微粒子充てん材を含んで成るエラストマー複合体。

62. A) (i) 凝固ゴム反応装置の流入端部で混合ゾーンに対し連続的に天然ゴムラテックスの液体流を供給すると同時に、

(ii) 液体スラリーを連続ジェットとして混合ゾーン内に供給することによりカーボンブラックの液体スラリー内に連続して天然ゴムラテックスを巻込むこと、
 によって、流入端部から開放排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って全体として管状の凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置内で混合された天然ゴムラテックスとカーボンブラックの半拘束連続流を樹立する段階；及び

B) 同時に、凝固ゴム反応装置の排出端部からエラストマー複合体小球を排出する段階、

を含んで成る連続流方法によって形成されるエラストマー複合体。

63. ホモジナイザ内での水性液体中の微粒子充てん材の高エネルギー分散により微粒子充てん材流体を調製する段階；及び

— (i) 凝固ゴムゾーンエキステンダと密封されて流動的連絡状態で混合ヘッドにより構成されかつ凝固ゴムゾーンと同軸的に延びている混合ゾーンに対し

連続的に秒速10フィート未満で天然ゴムラテックスの液体の流れを供給すると同時に、

(ii) 凝固ゴムゾーンと実質的に同軸の供給管を通して混合ゾーン内に微粒子充てん材流体を供給することによって微粒子充てん材流体の中に連続的に天然ゴムラテックスを巻込む（ここで微粒子充てん材流体は秒速200～500フィートで供給管から退出する）ことによって、混合ゾーン及び該混合ゾーンから排出端部まで漸進的に増大する断面積を伴って全体として管状の凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置内で混合された天然ゴムラテックスと微粒子充てん材の半拘束連続流を樹立する段階；

微粒子充てん材による天然ゴムラテックスの凝固が実質的に完全であるエラストマー複合体の小粒を凝固ゴム反応装置の排出端部から同母にかつ連続的に排出する段階；及び

— 凝固ゴム反応装置から排出された小球を同時にかつ連続的に乾燥してベレット化する段階；

を含んで成る連続流方法により形成されたエラストマー複合体。

64. エラストマー中に分散した微粒子充てん材を含むエラストマー複合体において、エラストマー複合体中の微粒子充てん材のマクロ分散D（%）が、0.2%未満の未分散面積である、エラストマー複合体。

65. 微粒子充てん材がカーボンブラック、ヒュームドシリカ、ケイ素コーティングされたカーボンブラック、ケイ素処理されたカー

ボンブラック、ヒュームドシリカ、沈降シリカ又はそれらのいずれかの混合物である、請求項64に記載のエラストマー複合体。

66. エラストマーが天然ゴム、天然ゴムの塩素化誘導体又は、ブタジエン、スチレン、イソブレン、イソプチレン、アルキル基がC1～C3アルキルである3, 3-ジアルキル-1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル、ニチレン又はプロピレンの単独重合体、共重合体又は三成分共重合体である、請求項64に記載のエラストマー複合体。

67. エラストマー中に分散した少なくとも30phrの微粒子充てん材を含むエラ

ストマー複合体において、微粒子充填材がカーボンブラック、ケイ素コーティングされたカーボンブラック、シリコン処理されたカーボンブラック、ヒュームドシリカ、沈降シリカ又はそれらのいずれかの混合物の中から選択され、エラストマーが、天然ゴム、ブタジエン、ステレン、イソプレン、イソブチレン、アルキル基がC1～C3アルキルである3,3'-ジアルキル-1,3'-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン又はプロピレンの単独重合体、共重合体又は三成分重合体の中から選択され、エラストマー複合体中の微粒子充填材のマクロ分散D(%)が0.2%未満の未分散面積である、エラストマー複合体。

68. オゾン劣化防止剤、酸化防止剤、可塑剤、加工助剤、樹脂、難燃剤、エキステンダオイル、潤滑剤及びそれらのいずれかの混合物の中から選ばれる少なくとも1つの添加物をさらに含んで成る、請求項67に記載のエラストマー複合体。

69. マクロ分散D(%)が0.1%未満の未分散面積である請求項67に記載のエラストマー複合体。

70. 0.3%以下のマクロ分散D(%)を有する、ストラクチャーと表面積の比DBPA:CTABが1.2未満の30～75phrのカーボンブラック

と天然ゴムを含んで成るエラストマー複合体。

71. カーボンブラックのストラクチャーと表面積の比DBPA:CTABが1.0未満である、請求項70に記載のエラストマー複合体。

72. 天然ゴム中に分散したカーボンブラックを含んで成るエラストマー複合体において、エラストマー複合体中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)が0.2%未満の未分散面積であるエラストマー複合体。

73. 10ミクロン以上の大きさの欠陥についての未分散面積の百分率として測定されるエラストマー複合体中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)が0.1%未満である、請求項72に記載のエラストマー複合体。

74. エラストマー複合体が添加硫であり、エラストマー複合体の MW_{50} (重量平均)が少なくとも 0.45×10^6 である、請求項72に記載のエラストマー複合体。

75. カーボンブラックの表面積CTABが45より大きい、請求項72に記載のエラストマー複合体。

76. エラストマー複合体が少なくとも30phrのカーボンブラックを含んで成る請求項72に記載のエラストマー複合体。

77. 0～20phrのニキステンダ油をさらに含んで成る、請求項72に記載のエラストマー複合体。

78. 天然ゴムの中に分散したカーボンブラックを含むエラストマー複合体において、カーボンブラックが図8の領域Ⅰの構造及び表面積特性を有し、図10中のライン101より下の面積内の $MW_{s.e.}$ 及びマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

79. 天然ゴムの中に分散したカーボンブラックを含むエラストマー複合体において、カーボンブラックが図8の領域Ⅱのストラクチャー及び表面積特性を有し、図11のライン111より下の面積内の $MW_{s.e.}$

Ⅰ及びマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

80. 天然ゴムの中に分散したカーボンブラックを含むエラストマー複合体において、カーボンブラックが図8の領域Ⅲのストラクチャー及び表面積特性を有し、図12中のライン121より下の面積内の $MW_{s.e.}$ 及びマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

81. 天然ゴム45から250未満までのCTAB表面積をもつ30～75phrのカーボンブラック及び0～20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(ⅰ) $MW_{s.e.} \leq 0.45 \times 10^6$ のとき、 $D(\%) \leq 0.2\%$

(ⅱ) $0.45 \times 10^6 < MW_{s.e.} < 1.1 \times 10^6$ のとき、

$\log(D) \leq \log(0.2) - 2.0 \times (MW_{s.e.} - 0.45 \times 10^6) \times 10^{-6}$

といったような、天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

82. 天然ゴム、45～250のCTAB表面積及びCTABが65以上250未満である場合に110未満のDBPA(cc/100g)そしてCTABが45から65未満である場合に80～1.6(CTAB

45)未満のDBPAのストラクチャーをもつ30～75phrのカーボンブラック、及び0～20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(ⅰ) $MW_{s.e.}$ が 0.7×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 1.0\%$ 、

(ii) $0.7 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) \leq \log 1.0 - 2.5 \times (MW_{s.o.l} - 0.7 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)をも有するエラストマー複合体。

83. 天然ゴム、110から80-1.6(CTAB 45)未満までのDBPAストラクチャー及び65以上250未満のCTAB表面積を有する30-70phrのカーボンブラック及び、0-20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.o.l}$ が 0.35×10^6 未満であるとき、 $D < 0.3\%$ 、

(ii) $0.35 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(0.3) - 2.8(MW_{s.o.l} - 0.35 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

84. 天然ゴム、及び80-1.6(CTAB 45)から160までのDBPAストラクチャー(cc/100g)及び45以上90未満のCTAB表面積を有する40-70phrのカーボンブラック及び、0-20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.o.l}$ が 0.35×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 0.1\%$ 、

(ii) $0.3 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(0.1) - 2.0 \times (MW_{s.o.l} - 0.30 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

85. 天然ゴム、30-70phrのSTBRING® 6740カーボンブラック及び0-20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.o.l}$ が 0.3×10^6 未満であるとき、 $D(\%) \leq 0.1\%$

(ii) $0.3 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(0.1) - 2.0 \times (MW_{s.o.l} - 0.3 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散D(%)を有するエラストマー複合体。

86. 天然ゴム、30-70phrのN234カーボンブラック及び0-20phrのニキステン

ダ油を含むニラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.o.l}$ が 0.35×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 0.3\%$

(ii) $0.35 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(0.3) - 2.8 \times (MW_{s.o.l} - 0.35 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

87. 天然ゴム、30～70phrのN110カーボンブラック及び0～20phrのエキステンダ油を含むニラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.o.l}$ が 0.35×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 0.5\%$

(ii) $0.35 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(0.5) - 2.5 \times (MW_{s.o.l} - 0.35 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

88. 天然ゴム、30～70phrのN326カーボンブラック及び0～20phrのエキステンダ油を含むニラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.o.l}$ (重量平均) が 0.7×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 1.0\%$

(ii) $0.7 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(1.0) - 2.5 \times (MW_{s.o.l} - 0.7 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

89. 天然ゴム、30～70phrのBLACK PEARL® 800カーボンブラック及び0～20phrのエキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.o.l}$ が 0.65×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 1.5\%$

(ii) $0.65 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(1.5) + 2.5 \times (MW_{s.o.l} - 0.65 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

90. 天然ゴム、30～70phrのREGAL® 660カーボンブラック及び

0～20phrのエキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s,el}$ が 0.6×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 1.0\%$

(ii) $0.6 \times 10^6 < MW_{s,el} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(1.0) + 2.5 \times (MW_{s,el} - 0.6 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

91. 天然ゴム、30～70phr の REGAL[®] 250カーボンブラック及び

0～20phrのエキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s,el}$ が 0.6×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 1.0\%$

(ii) $0.6 \times 10^6 < MW_{s,el} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(1.0) - 2.5 \times (MW_{s,el} - 0.6 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

92. 天然ゴム、30～70phrのN330カーボンブラック及び0～20phrのエキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s,el}$ が 0.6×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 1.0\%$

(ii) $0.6 \times 10^6 < MW_{s,el} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(1.0) - 2.5 \times (MW_{s,el} - 0.6 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

93. 天然ゴム、30～70phrのN351カーボンブラック及び0～20phrのエキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s,el}$ が 0.55×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 0.3\%$

(ii) $0.55 \times 10^6 < MW_{s,el} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(0.3) - 2.0 \times (MW_{s,el} - 0.55 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

94. 天然ゴム、カーボンブラックとシリカの配合物を含む30～70

phrの微粒子充てん材及び0～20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.e.}$ が 0.5×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 0.8\%$

(ii) $0.5 \times 10^6 < MW_{s.e.} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(0.8) - 2.2 \times (MW_{s.e.} - 0.5 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中の微粒子重合体のマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

95. 微粒子充てん材が少なくとも約60%のカーボンブラックを含んで成る、請求項94に記載のエラストマー複合体。

96. 天然ゴム、30～70phrのケイ素処理されたカーボンブラック及び0～20phrのニキステンダ油を含むエラストマー複合体において、

(i) $MW_{s.e.}$ が 0.4×10^6 未満であるとき、 $D(\%) < 1.0\%$

(ii) $0.4 \times 10^6 < MW_{s.e.} < 1.1 \times 10^6$ であるとき、

$$\log(D) < \log(1.0) - 2.0 \times (MW_{s.e.} - 0.4 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

という天然ゴム中のケイ素処理されたカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ を有するエラストマー複合体。

97. 天然ゴム中に分散したカーボンブラックを含む加硫ゴムにおいて、エラストマー複合体中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ が0.2%未満である加硫ゴム。

98. エラストマー複合体中のカーボンブラックのマクロ分散 $D(\%)$ が0.1%未満である、請求項97に記載の加硫ゴム。

99. 請求項60～98のいずれか1項に記載の硬化エラストマー複合体。

100. 請求項99に記載の硬化エラストマー複合体を含むタイヤトレッド。

101. 請求項99に記載の硬化エラストマー複合体を含むタイヤサブ

トレッド。

102. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むタイヤ用のワイヤスキム。

103. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むタイヤサイドウォール。

104. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含む更生タイヤ用クッションゴム。
105. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むエンジンマウントのゴム部品。
106. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むタンクトラック。
107. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含む採鉱ベルト。
108. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むハイドロマウントのゴム部品。
109. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含むブリッジ軸受。
110. 請求項99に記載のエラストマー複合体を含む地震免振装置。
111. ASTM D3629-94に従って測定した亀裂生長速度が、 $1.20\text{cm}/100\text{万サイクル}$ である請求項60～98のいずれか1項に記載の硬化エラストマー複合体。
112. ASTM D3629-94に従って測定した亀裂生長速度が、 $1.20\text{cm}/100\text{万サイクル}$ である加硫ゴム。
113. 混合ゾーンから排出端部まで延びる細長い凝固ゴムゾーンを構成する凝固ゴム反応装置の該混合ゾーンに対し、エラストマーラテックスを含む第1の流体流を供給する段階；
- エラストマーラテックスと混合物を形成するべく凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対し加圧下で、微粒子充てん材を含む第2の流体流を供給する段階；
- を含み、該混合物が排出端部まで微粒子充てん材がエラストマーラテックスを凝固させるのに有効であり、混合ゾーン内での該第1の流体と該第2の流体の混合が、排出端部に至る前に微粒子充てん材でエラストマーラテックスを実質的に完全に凝固させるのに十分なほど活発なものであり、さらに
- 凝固ゴム反応装置の排出端部からエラストマー複合体流を排出する段階；
- を含んで成る、エラストマー複合体製造方法。

【発明の詳細な説明】

新規なエラストマー複合体、その製法および装置技術分野

本発明は、エラストマー複合体を製造するための新規な方法及び装置、ならびにかかる方法及び装置を用いて製造された新規なエラストマー複合体に関する。より詳細には、本発明は、エラストマー内に細かく分散された微粒子充てん材のエラストマーマスターバッチ、例えば硬化剤を含まないマスターバッチ組成物、硬化剤を帯びたベース組成物といった、天然ゴム中に細かく分散したカーボンブラック微粒子充てん材のエラストマー複合体を製造するための連続流方法及び装置及びかかるマスターバッチ組成物で形成されたゴム材料及び製品に関する。

背景技術

微粒子充てん材がさまざまな合成エラストマー、天然ゴム又はエラストマー配合物のいずれかの中に分散されているエラストマー組成物から、商業的な価値のある数多くの製品が形成されている。例えば、カーボンブラックは、天然ゴム及びその他のエラストマーの中で補強剤として広く用いられている。マスターバッチ、すなわち充てん材、エラストマー及びニキステンダ油といったさまざまな任意の添加物の予備混合物を製造することが一般的になっている。カーボンブラックマスターバッチは、単位重量あたりの表面積と同時に「ストラクチャー」の面でも変動する市販のさまざまなグレードのカーボンブラックを用いて調製される。商業的に意義ある数多く

の製品が、天然ゴム中に分散したカーボンブラックの微粒子充てん材のかかるエラストマー組成物で形成されている。かかる製品には、例えば、トレンッド部分、サイドウォール、ワイヤスキム及びカーカスのために異なるエラストマー組成物が使用できる車両タイヤが含まれる。その他の製品としては、例えば、エンジンマウントブッシング、コンベヤベルト、ワイパーなどがある。現在利用可能な材料及び製造技術を利用して広範な性能特性を達成することが可能であるものの、業界では、改良された特性をもつエラストマー組成物を開発し現行の製造技術のコスト及び複雑性を低減させる必要性が長い間存在し続けている。特に、例えば

、マクロ分散レベル、すなわちエラストマー内のカーボンブラック又はその他の充てん材の分散の均等性が性能特性に著しく影響を及ぼし得ることがわかっている。カーボンブラック又はその他の充てん材を天然ゴム又はその他のエラストマーと（例えばバンブリーミキサーなどの中で）強く混合することによって調製されるエラストマー組成物にとっては、マクロ分散を増大させるために、より長時間の又はより強い混合が必要となり、その結果、エネルギーコスト、製造時間及びそれに類する不都合がもたらされる。表面積及びストラクチャー上の或る種の特性をもつカーボンブラック充てん材については、一定の割合を超える分散は、既知の混合装置及び技術を用いた場合不可能又は商業的に実施不能であった。さらに、このような長時間の又はより強力な混合は、その分子量を減少させることによって天然ゴムを劣化させ、仕上ったエラストマー化合物を或る種の利用分野にとって望ましくないものにしてしまう。

エラストマー組成物の性能特性を操作する目的で、より大きい又はより小さいストラクチャー又は表面積をもつカーボンブラックを利用するというのは周知のことである。より大きい表面積及びよ

り小さいストラクチャーをもつカーボンブラックが亀裂生長耐性及びカット&チップ強度ならびに、一般的に摩耗抵抗及びその他の性能特性を改善するものであることがわかっている。しかしながら商業的に利用可能な混合技術は、天然ゴムを受容できないほどに劣化させることなくエラストマー全体を通してのカーボンブラックのすぐれた分散均等性を達成することができなかった。実際、45phr～75phrといった天然ゴム中の標準的カーボンブラック投入レベル及び0 phr～10phrといったオイル投入レベル、110cc/100 g未満のDBPAのカーボンブラック、特に約45m²/g～65m²/g以上の表面積（CTAB）をもつカーボンブラックといった低ストラクチャーカーボンブラックについては、持続時間及び強度レベルとは無関係に、約1%未満の未分散カーボンブラック（以下に記述するとおりマクロ分散として測定されるもの）を有する化合物を達成することは不可能であった。その上、上述のとおり、現在広く商業的に用いられているエネルギー消費量がきわめて高い強力な乾式混合方法では、かかるカーボンブラックを分散させるのに必要

なエラストマーの素練りの結果、天然ゴムエラストマーの重合体鎖の破断レベルが、受容できないほどになる。その結果得られる天然ゴムの分子量減少は、数多くの産業的利用分野にとって望ましくないものである。例えばタイヤトレッド内での使用にあたっては、分子量の低下によって、タイヤのいわゆる転がり抵抗の望ましくない増大がひき起こされることがわかっている。

さらに、理論的な分析からは、より大きい表面及びより小さいストラクチャーをもつカーボンブラックを用いたエラストマー組成物の或る種の性能特性の望ましい改善が示されているものの、既知の物理的ミリング又はその他の素練りプロセスを用いて、天然ゴムの分子量が十分に保存されると同時にカーボンブラックの満足のいく

マクロ分散レベルが達成されているようなエラストマー組成物を得ることは不可能であった。一般に、例えば、カーボンブラックのエラストマー純強特性がカーボンブラックの粒度の減少に伴って増大することが発見されてきた。しかしながら、極めて細かいカーボンブラックは、予想された物性の改善が達成されない異常な条件に遭遇することがわかっている。これは、少なくとも一部には、従来のエラストマー配合方法がエラストマー重合体を不適当に破断させることなく天然ゴム中にカーボンブラックを適切に分散させることができないことに原因があると考えられている。従って、このようなカーボンブラックの場合は、結果的にカーボンブラックと天然ゴム間の相互の自然の親和力を十分に活用することができなかった。

天然ゴム化合物内のカーボンブラックの優れた分散は、一時期、良質で一貫性のある製品性能を達成するための最も重要な目的の一つと認識されていたため、ゴム中の分散の質を評価するための手順の開発に多大な努力が傾注されてきた。開発された方法としては、例えば、カボット分散図及びさまざまな画像解析手順が含まれる。分散の質は、達成された混合状態として定義づけることができる。カーボンブラックの理想的な分散は、カーボンブラックの集珠（又はベネット）が（分散型混合により達成されるように）凝集体に分解され、（分配型混合によって達成されるように）互いから均等に分離され、このとき全てのカーボンブラ

ック凝集体の表面はゴムマトリクスにより完全に浸潤化されている（通常取り込みと呼ばれる）ような状態である。

貧弱なマクロ分散に往々に関係づけられるゴム業界の一般的な問題点は、次の4つの主要なカテゴリに分類できる：すなわち、製品性能、表面欠陥、外観及び分散効率である。引張り強さ、疲労寿命及び摩耗抵抗といったカーボンブラック含有ゴム製剤の機能的性能

及び耐久性は、マクロ分散の質により実質的に影響される。未分散カーボンブラックは同様に、可視的欠陥を含めて、完成した製品上に表面欠陥をひき起こす可能性がある。表面欠陥の存在を除去することは、薄い成形部品では機能上の理由により、又押出し成形された型材においては美観上及び機能上の両方の理由から非常に重要である。

Kontron Elektronik GmbH（ドイツ、ミュンヘン）から入手可能なIBAS Compact型画像解析装置といった市販の画像解析装置を用いて、カーボンブラック又はその他の充てん材のマクロ分散を測定することができる。一般にゴム産業において用いられる定量的マクロ分散テストにおいて、臨界的カットオフサイズは10ミクロンである。サイズが約10ミクロンより大きい欠陥は、標準的に、未分散カーボンブラック又はその他の充てん材ならびに、視覚的及び機能的の両方の性能に影響を及ぼしうるあらゆる粗粒子又はその他の汚染物質で構成されている。かくして、マクロ分散の測定には、画像解析手順を用いて検査された単位面積あたりのかかる欠陥の合計面積によって、サイズが10ミクロンより大きい（ミクロン、押出し又はカッティングにより生成された）表面上の欠陥を測定することが関与している。マクロ分散D（％）は、以下の通りに計算される。

$$\text{未分散面積} \% (\%) = \frac{1}{A_m} \sum_{i=1}^m N_i \frac{\pi D_i^2}{4}$$

なお式中、 A_m ＝検査された標本合計表面積

N_i ＝サイズ D_i の欠陥の数

D_i ＝欠陥の面積と同じ面積をもつ円の直径（等価円半径）

m ＝画像の数

未硬化天然ゴム又はその他の適切なエラストマーの中のカーボンブラック又はその他の充填材のマクロ分散は、カットされた表面

標本の画像解析を用いて評価できる。標準的には、画像解析のためカット表面の任意に選択された光学画像が5～10個とられる。数値的ろ過技術を用いて、好ましくは、サイプの傷などが除去される。かくしてカット表面解析は、天然ゴム化合物内部のカーボンブラック分散の質に関する情報を提供する。特定的には、未分散面積の百分率(%)が、カーボンブラックのマクロ分散の質を表わす。マクロ分散の質が劣化するにつれて、未分散面積の百分率は増大する。従って、未分散面積の百分率を減少させることによって、分散の質を改善することができる。上述の通り、混合作業は、混合効率及びマクロ分散に対し直接的な影響を有する。一般に、混合時間を長くし、混合をより強いものにすることによって、エラストマー、例えば天然ゴムマスターバッチ内により良いカーボンブラックマクロ分散が達成される。しかしながら残念なことに、より長くより強力な混合によりさらに優れたマクロ分散を達成すると、カーボンブラックが分散させられているエラストマーは劣化する。このことは、機械的/熱的劣化をさわめて受けやすい天然ゴムの場合には特に問題が大きい。パンブリーミキサーといった既知の混合技術及び装置を使用したより長時間でより強力な混合は、ゴムマスターバッチ組成物の分子量を減少させる。かくして、天然ゴム中のカーボンブラックのマクロ分散の改善は、それに対応してゴムの分子量が一般に望ましくないほどに減少していく状態で達成されることがわかっている。

乾式混合技術に加えて、攪拌された凝固タンクに連続的にラテックス及びカーボンブラックスラリーを供給することが知られている。このような「湿式」技術は一般に、SBRといったような合成エラストマーと共に用いられる。凝固タンクは、標準的に約2.5～4のpHをもつ塩又は水性又は酸性溶液といった凝固剤を含んでいる。ラテ

ックス及びカーボンブラックスラリーは、湿潤クラムと呼ばれる小さなビーズの形になるよう、凝固タンク内で混合、凝固される。クラムと酸排水は、標準的には

、振動式掃動ふるいなどを用いて分離される。次にクラムは、攪拌された第2のタンク内に投下され、ここで洗浄されて中性又は近中性pHを達成する。その後クラムは、付加的な振動ふるい及び乾燥段階などを受ける。この方法に対する変形形態が、天然及び合成エラストマーの凝固について提案されてきた。本発明と同様にCabot Corporationに譲渡されるHagopian等、に対する米国特許第4,029,633号においては、エラストマーマスターバッチの調製のための連続的プロセスが記述されている。カーボンブラックの水性スラリーが調製され、天然又は合成エラストマーラテックスと混合される。この混合物は、任意にさまざまな既知のクリーニング剤のいずれかを円いるいわゆるクリーニング作業を受ける。カーボンブラック／ラテックス混合物のクリーニングに続いて、これは凝固段階に付される。特定の言くと、クリーニングされたカーボンブラック／ラテックス混合物は、単一の凝集性の流れとして凝固液の流れのコブの中へと導かれる。クリーニングされたカーボンブラック／ラテックス混合物の固体流は、凝固に先立ち凝固液の流れによりせん断及び微粒子化を受けると言われ、次に凝固の完成のため適切な反応ゾーンに移される。かかる凝固段階の後、プロセスの残りの部分は、実質的に従来通りであり、廃棄生成物（しょう液）からのクラムの分離及びクラムの洗浄と乾燥が関与する。幾分か類似の方法が、Heller等に対する米国特許第3,048,559号に記述されている。カーボンブラックの水性スラリーが、天然又は合成エラストマー又はラテックスの流れと連続的に配合される。2つの流れは、激しい水の乱流及び衝撃が関与すると説明されている条件下で、混合される。上述のHagopian等の特許の場合と同様に、カーボ

ンブラックスラリー及びエラストマーラテックスの組合せ流は、酸又は塩の凝固剤溶液の添加によって、その後凝固させられる。

さまざまな産業において長い間、改良されたマクロ分散をもつ適切なエラストマー中に分散した微粒子充填材、特に例えば、天然ゴム中に分散したカーボンブラックのエラストマー化合物に対するニーズが存在していた。上述の通り、改良されたマクロ分散は、それ相応に改善された美的及び機能的特性を提供することができる。特に望ましいのは、天然ゴム分子量が高くなるにつれてマクロ分散

の改善が達成される、天然ゴム中にカーボンブラックが分散した新しいエラストマー化合物である。本発明の目的は、これらの長い間求められてきたニーズの一部又は全てを満たすことにある。

発明の開示

第1の形態に従うと、エラストマーマスターバッチを調製するための方法には、凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに、微粒子充てん材流体及びエラストマーラテックス流体を同時に供給することが関与している。凝固ゴムゾーンが混合ゾーンから延びており、好ましくは、流入端部から排出端部へと下流に向かう方向に断面積を漸進的に増大させていく。エラストマーラテックスは天然でも合成でもよく、微粒子充てん材流体は、ラテックスを凝固させるのに有効なカーボンブラック又はその他の微粒子充てん材を含む。微粒子充てん材流体は、好ましくは注入される流体の連続高速ジェットとして混合ゾーンに供給され、一方ラテックス流体は、低速で供給される。微粒子充てん材流体の速度、流量及び微粒子濃度は、排出端部に先立って微粒子充てん材でエラストマーラテックスを実質的に完全に凝固するべく凝固ゴムゾーンの少なくとも上流部分内でラテックス流体の高いせん断を伴う混合及び混合物の乱流をひき起こすのに充

分なものである。かくして、酸又は塩の凝固剤を利用する必要なく、好ましい実施形態に従って、実質的に完全な凝固を達成することができる。

もう一つの実施形態に従うと、エラストマーマスターバッチを製造する連続流方法には、凝固ゴムゾーン内でエラストマーラテックスと微粒子充てん材の混合物の半閉束連続流を樹立する凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対しラテックス流体及び微粒子充てん材流体を連続的かつ同時に供給することが含まれる。一出又は小球の形をしたエラストマーマスターバッチコラムが、凝固ゴム反応装置の混合ゾーン内へのラテックス及び微粒子充てん材流体流の進行中の供給と同時に、実質的な一定流として凝固ゴム反応装置の排出端部から排出される。特に、凝固ゴム反応装置の排出端部におけるプラグ型流及び大気圧又は近大気圧条件は、直ちに又はひきつづきさらなる処理段階を行なうためといったようにエラストマーマスターバッチ製品の制御及び収集を容易にする上できわめて有利である。

装置態様に従うと、好ましくは低圧の実質的に積層タイプのフロー条件で前記凝固ゴム反応装置の混合ゾーンにエラストマーラテックス流体を供給するための手段が提供され、又上述のとおりのエラストマーラテックスを巻込み混合ゾーンから下流に向かって流れる混合物が凝固ゴム反応装置の排出端部に達する前に凝固を達成するのに十分な速度又は運動エネルギーのジェットを作り出すのに十分な圧力で混合ゾーンに微粒子充てん材流体を同時に供給するための手段が提供されている。以下で詳述するいくつかの好ましい実施形態に従うと、エラストマーラテックス流体を供給するための手段及び微粒子充てん材流体を供給するための手段は各々、凝固ゴムゾーンを構成する実質的に管状の部材と一体化した混合ヘッド内の供給流路を含んでいてよい。混合ゾーンを、該混合ヘッド内のかかる供

給流路の接合部に具備することができる。いくつかの好ましい実施形態に従うと、混合ゾーンは単に凝固ゴムゾーンの同軸延長部分である。凝固ゴム反応装置の断面積の漸進的増加は、いくつかの好ましい実施形態において連続的であり、その他の好ましい実施形態においては段階的である。さらに、凝固ゴム反応装置には、以下でさらに詳述する通り、その排出端部にダイバータ(diverter)といった任意の特長を具備することもできる。エラストマーマスターバッチの連続流製造のための本書で開示される装置の付加的な任意の及び好ましい特長については、以下の詳細な説明の中で論述する。

さらにもう1つの形態に従うと、以上で開示された方法又は装置の製品として、エラストマー複合体が提供されている。好ましい実施形態に従うと、これまで達成されたことのない、微粒子充てん材のマクロ分散レベル、エラストマーの分子量、微粒子投入レベル、微粒子充てん材の選択(例えば例外的に高い表面積及びストラクチャーのカーボンブラック充てん材)及び/又はその他の特徴をもつ新規のエラストマー複合体が提供されている。この点に関して、ここで開示されている方法及び装置は、エラストマーの分子量の劣化をほとんど又は全く伴わずに、天然ゴムといったエラストマーの中で、1.2未満さらに1未満というストラクチャー対表面積比DBP:CTABをもつカーボンブラックといった或る種の充てん材についてさえ、すぐれたマクロ分散を達成することができる。本発明のさら

にその他の形態に従うと、ここで開示されている方法又は装置によって製造されたエラストマー複合体から成る中間製品も、その最終製品と共に提供されている。

ここで開示されている方法及び装置によると、従来の凝固剤を使用しなくても凝固を達成するのに充分であるフロー制御条件と乱流レベルでのエラストマーラテックス及び微粒子充てん材の混合が関

与する連続流プロセスでエラストマーマスターバッチを製造することができる。実際、ここではエラストマーと充てん材を強力に乾式蒸練りする必要も又液体ラテックス／微粒子組成物を凝固剤流又はタンクに露呈させる必要もなく、エラストマーマスターバッチグラムが達成されること、すなわち凝固したラテックスが得られることが商業的にきわめて有利であることは、直ちに認識できるだろう。かくして、型通りの商業的実現においては、酸性凝固溶液を用いる場合のコストと複雑性を回避することができる。上述のHeller等の特許及びHagopian等の特許にあるようなラテックス及び微粒子の予備混合が関与する先行技術は、付随するコスト及び廃棄物処分上の不利点を伴う通常の凝固剤溶液に対するラテックス／微粒子混合物の露呈無く凝固を達成する可能性を認識さえしていない。

凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対するラテックス流体及び微粒子充てん材流体の供給量は、凝固ゴム反応装置の排山端部において製品グラム内に遊離ラテックスも未分散充てん材もほとんどない形で高収得を達成するように、精確に調節することができる。理論に拘るわけではないが、凝固ゴム固体が混合ゾーン内及び／又はその下流の凝固ゴムゾーン内で形成されつつあるという点を除き、この混合ゾーン内では凝単相系が樹立されていることがここで理解できる。微粒子のラテックス流体内への徹底的な混合及び分散及び凝固のための微粒子充てん材流体ジェットの影響によるラテックスの充分な乱流すなわち充分に活発なせん断を達成する上で、凝固ゴム反応装置の混合ゾーン内への微粒子充てん材流体のきわめて高い供給速度及びラテックス流体の供給との間の速度差が有意であると考えられている。高い混合エネルギーは、制御された製品送り出しと合わせて、優れた分散をもつ製品マスターバッチグラムを生み出す。凝固ゴムは、製造後に望まし

い押し出し物の形に成形される。

もう一つの形態に従うと、天然ゴムの中に分散した微粒子充てん材を含んで成り、該充てん材のエラストマー複合体中のマクロ分散レベルが、未分散面積約0.2%未満、好ましくは未分散面積約0.1%未満であるような新規なエラストマー複合体が提供されている。以上の論述と一貫性をもたせるため、ここでマクロ分散というのは、10ミクロンより大きい欠陥についての未分散面積の百分率として測定されたカーボンブラックのマクロ分散D（%）を意味する。ここで開示されている天然ゴムマスターバッチ及びその他のエラストマー複合物においては、天然ゴムの分子重すなわちゾル部分の MW_{50} （重量平均）は、好ましくは少なくとも約300,000、より好ましくは少なくとも約400,000であり、いくつかの好ましい実施形態においては、400,000～900,000の間である。エラストマー複合体、任意には、約0～20phr、より好ましくは約0～10phrのニキステンダ油及び／又はカーボンブラック充てん材と天然ゴムを混ぜ合わせる上で任意に使用するのに周知であるようなその他の成分を含んで成る。いくつかの好ましい実施例に関連して以下で説明するように、ここで開示されている新規のエラストマー複合体はきわめて望ましい物理特性及び性能特性を提供することができる。従って本発明は、多大な技術的進歩を提示している。

もう一つの形態に従うと、カーボンブラック充てん材の一定のマクロ分散レベル、天然ゴムの分子重、カーボンブラック投入レベル、カーボンブラック特性（表面積及びストラクチャーを含む；例えば例外的に大きい表面積及び小さいストラクチャーをもつカーボンブラック充てん材）及び／又はその他の特性を含む、これまで得られなかった新規な物性の組合せが存在する新しいエラストマー複合体が提供されている。本発明のさまざまな形態に従って、マスターバッチ組成物及び中間製品が、それらから形成される最終製品と共に

に提供される。

本発明のさまざまな実施形態の上述の及びその他の態様及び利点については、いくつかの好ましい実施形態についての以下の詳細な記述を読むことによりさら

に良く理解できるであろう。

図面の簡単な説明

いくつかの好ましい実施形態についての以下の論述では、添付の図面が参考とされている。なお図面中、

図1は、いくつかの好ましい実施形態に従ってエラストマーマスターバッチを調製するための装置及び方法の概略的流れ図による例示である。

図2は、図1の概略的流れ図と一貫性ある好ましい実施形態の一部概略図を含めた立面図である。

図3は、図1の概略的流れ図と一貫性ある好ましい一変形実施形態の一部概略図を含めた立面図である。

図4は、図3の実施形態の混合ヘッド／凝固ゴム反応装置アセンブリの、一部断面図を含めた、立面図である。

図5は、好ましい一変形実施形態を例示する、図4の図に対応する一部断面図となった立面図である。

図6は、図5のライン6-6に沿って切り取られた断面図である。

図7は、好ましい一変形実施形態で使用するのに適した混合ヘッドの断面図である。

図8は、本発明に従ったいくつかのきわめて好ましいマスターバッチ組成物の中で利用されるカーボンブラックの表面積及びストラクチャー特性（CTAB及びDBPA）を示すグラフである。

図9～25は、エラストマー複合体により場合によって達成される

物理的特性及び性能特性における著しい改善を例示する比較用の対照標本に関するデータを伴う、図8に示されたカーボンブラックを含む本発明に従って新規なエラストマー複合体のマクは分散、天然ゴム分子量及び／又はその他の特性を示すグラフである。

図26～29は、カーボンブラックの形態学的特性すなわち、ストラクチャー（DBPA）及び表面積（CTAB）を示し、特定の製品利用分野に適しているカーボンブラックの領域又はゾーンを（かかる形態学的特性によって）識別するグラフである

。そして、

図30及び31は、比較のための対照標本を伴う、本発明に従った新規なエラストマー複合体のマクロ分散及び天然ゴム分子重を示すグラフである。

添付図面は必ずしも一定の比例で精確に縮小されたものでないということを理解すべきである。いくつかの特長は、例示上の便宜又は明確さのため拡大又は縮小されていることがある。以下の論述において使用される方向性の指示は、相反する記述がないかぎり、又は前後関係から相反して明らかでないかぎり、図面に例示された構成要素の方向性に基づくものである。一般に、本発明の異なる実施形態に従った装置は、さまざまな配置で利用することができる。本発明の利点から見て、型通りの技術的技量を利用しかつ望ましい生産量、材料選択、使用サイクルなどといった意図された利用分野に特定の周知の要因を考慮に入れて、本発明の装置のための適切な寸法及び方向性を決定することは、当業者の能力の範囲内に入るものである。1つの図面で使用されている参照番号は、同じ特長又は要素についてその他の図面でも使用され得るものである。

発明を実施するための最良の形態

ここで開示されている方法及び装置によると、従来の凝固剤を使用しなくても凝固を達成するのに充分であるフロー制御条件と乱流レベルでのエラストマーラテックス及び微粒子充填材の混合が関与する連続流プロセスで、エラストマーマスターバッチを製造することができる。実際、ここではエラストマーと充填材を強力な乾式索練りする必要も又は液体ラテックス／微粒子組成物を凝固剤流又はタンクに露呈させる必要もなく、エラストマーマスターバッチが達成されること、すなわち凝固したラテックスが得られることが商業的にきわめて有利であることは、直ちに認識できるだろう。かくして、型どおりの商業的実現においては、酸性凝固溶液を用いる場合のコストと複雑性を回避することができる。上述のHeller等の特許及びHagopian等の特許にあるようなラテックス及び微粒子の予備混合が関与する先行技術は、付随するコスト及び廃棄物処分上の不利点を伴う通常の凝固剤溶液に対するラテックス／微粒子混合物の露呈無く凝固を達成する可能性を認識さえしていない。

凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対するラテックス流体及び微粒子充てん材流体の供給量は、凝固ゴム反応装置の排山端部において製品クラム内に遊離ラテックスも未分散充てん材もほとんどない形で高収口を達成するように、精確に調節することができる。理論に拘るわけではないが、凝固ゴム固体が混合ゾーン内及び／又はその下流凝固ゴムゾーン内で形成されつつあるという点を除き、この混合ゾーン内では擬単相系が樹立されるということがここで理解できる。微粒子のラテックス流体内への徹底的な混合及び分散及び凝固のための微粒子充てん材流体ジェットの衝撃によるラテックスの十分な孔流すなわち十分に活発なせん断を達成する上で、凝固ゴム反応装置の混合ゾーン内への微粒子充てん材流体のきわめて高い供給速度及びラテックス流体の供給との速度差が有意であると考えられている。高い混合エネルギーは、制御された製品送り出しと合わせ

て、優れた分散をもつ製品マスターバッチクラムを生み出す。凝固ゴムは、製造後に望ましい押出し物の形に成形される。

ここで開示されている新規のエラストマー複合体を製造するための方法及び装置のいくつかの好ましい実施形態について以下で論述する。本発明のさまざまな好ましい実施形態はさまざまな異なる充てん材及びエラストマーを利用できるものの、本発明の方法及び装置の態様についての以下の詳細な説明の一部は、場合によって便宜上、天然ゴム及びカーボンブラックを含むマスターバッチを製造する上でその使用をまず第1に記述している。本開示の利点から見て、数多くの代替的な又は付加的なエラストマー、充てん材及びその他の材料を含むマスターバッチを製造するための以下の論述される作業原理に従って、ここで開示する方法及び装置を利用することは、当業者の能力の範囲内に入るものである。要するに、エラストマーマスターバッチを調製するためのかかる方法は、凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対し同時にカーボンブラック又はその他の充てん材のスラリー、及び天然ゴムラテックス流体又はその他の適切なエラストマー流体を供給することが関与している。凝固ゴムゾーンが混合ゾーンから延び、好ましくは流入端部から排山端部まで下流に向かう方向で断面積を増加させている。該スラリーは、天然ゴムラテックス流体が比較的低い速度で供給されるのに対して、好ましく

は注入される流体の連続高速ジェットとして混合ゾーンに供給される。充てん材スラリーの高い速度、流量及び微粒子濃度は、ラテックス流体の混合及び高いせん断、凝固ゴムゾーンの少なくとも上流部分内での混合物の乱流をひき起こし、排出端部に先立ってエラストマーラテックスを実質的に完全に凝固させるのに充分なものである。かくして、好ましい実施形態に従って、酸又は塩の凝固剤を利用する必要はなく、実質的に完全な凝固を達成することができる。二

ラストマー複合体を製造するための好ましい連続流方法には、凝固ゴムゾーン内でラテックスと充てん材スラリーの混合物の半拘束連続流を樹立する凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対しラテックス流体及び充てん材流体を連続的かつ同時に供給することが含まれる。一旦又は小球の形をしたエラストマー複合体クラムが、凝固ゴム反応装置の混合ゾーン内へのラテックス及びカーボンブラックスラリーの流れの進行中の供給と同時に、実質的な一定流として凝固ゴム反応装置の排出端部から排出される。特に、凝固ゴム反応装置の排出端部におけるプラグ型流及び大気圧又は近大気圧条件は、直ちに又はひきつづきさらなる処理段階を行なうためといったようにエラストマー複合体製品の制御及び収集を容易にする上できわめて有利である。凝固ゴム反応装置の混合ゾーンに対する天然ゴムラテックス流体及びカーボンブラックスラリーの供給量は、凝固ゴム反応装置の排出端部において製品クラム内に遊離ラテックスも未分散カーボンブラックもほとんどない形で、高収量を達成するように、精確に調節することができる。理論に拘るわけではないが、凝固ゴム固体が混合ゾーン内及び／又はその下流の凝固ゴムゾーン内で形成されつつあるという点を除き、この混合ゾーン内では擬単相系が樹立されるということがここで理解できる。微粒子のラテックス流体内への徹底的な混合及び分散及び凝固のための微粒子充てん材流体ジェットの衝撃によるラテックスの充分な乱流すなわち十分に活発なせん断を達成する上で、凝固ゴム反応装置の混合ゾーン内へのカーボンブラックスラリーのきわめて高い供給速度及び天然ゴムラテックス流体の供給との速度差が有意であると考えられている。高い混合エネルギーは、制御された製品送り出しと合わせて、優れたマクロ分散をもつ新規の製品を生み出す。凝固ゴムは、製造後に望ましい押出し物の形に成形され

る。

ここで開示されているエラストマー複合体を製造するための前述の好ましい装置及び技術は、添付図面と関連して論述されており、ここでエラストマーマスターバッチを製造する連続流方法は、好ましくは断面積が漸進的に増大しながら流入端部から排出端部まで延びる細長い凝固ゴムゾーンを形成する凝固ゴム反応装置内で、充てん材スラリー例えばカーボンブラックの水性スラリーと混合された例えば天然ゴムラテックス（フィールドラテックス又は濃縮物）といったエラストマーラテックスの半拘束定常流を利用している。「半拘束」流という語は、さわめて有利な特長を意味する。ここで使用されるこの語は、凝固ゴム反応装置内で混合されたラテックス流体と充てん材スラリーが進む流路が混合ゾーンの上流で閉じられているか又は実質的に閉じられ、凝固ゴム反応装置の反対側の下流端部すなわち凝固ゴム反応装置の排出端部において開放していることを意味するものとして意図されている。凝固ゴムゾーンの上流部分内の乱流条件は、凝固ゴム反応装置の開放排出端部における実質的にブラグ流タイプの条件と同時に、進行中の少なくとも準安定状態の形で維持される。排出端部は、少なくとも、一般に大気圧又はほぼ大気圧で、標準的に脱水押出し機の供給ホッパといった適切な収集手段内に（任意には囲い板付き又はふるい付き流路内で）単純に重力で滴下することによる凝固ゴムの排出を可能にするという意味で「開放」している。かくして半拘束流は、結果として、凝固ゴム反応装置の少なくとも一部分の内部で軸方向に又は長手方向に延びる乱流勾配をもたらす。理論に拘るわけではないが、ここで凝固ゴムゾーンは、凝固ゴム反応装置の上流部分における強い乱流の混合及び凝固と同時に排出端部における固体生成物の実質的にブラグタイプの排出流を可能にする上で有意であることがわかっている。混合ゾーン内への連続ジェットとしてのカーボンブラック又はその他

の充てん材スラリーの注入は、実質的にブラグタイプのフロー条件下として凝固ゴム反応装置の排出端部において一般的に大気圧の下で排出されるエラストマーマスターバッチクラムの収集を同時に容易にしながら、同時進行の形で行なわれ

る。同様にして、スラリーノズルを通して混合ゾーン内への、そして標準的には凝固ゴムゾーンの下流端部でのスラリーの軸流速度は、排出端部よりも著しく高い。スラリーの軸流速度は、標準的には、好ましくは以下で論述する好ましい実施形態に従った小さな中ぐり軸方向に向いた供給管から混合ゾーン内に入るにつれて、秒速数百フィートとなる。標準的な利用分野において拡張する断面積をもつ凝固ゴム反応装置の流入端部における結果として得られる流れの軸流速度は、例えば秒速5～20フィート、より一般的には秒速7～15フィートである。排出端部では、ここでも対照的に、そこで排出されつつあるマスターバッチケラムの軸流速度は、秒速約1～10フィート、より一般的には秒速2～5フィートである。かくして前述の半拘束乱流は、その後の処理のため凝固ゴム反応装置からの制御された好ましい攪成形済み製品の送り出しを伴って、酸、塩又はその他の凝固剤溶液の流れ又はタンクの中でのその後の処置がない場合でさえカーボンブラック又はその他の充てん材との混合により天然ゴム又はその他のエラストマーラテックスが凝固されるというきわめて有益な利点を達成する。

この点において、排出端部で「開放」しているものとしての凝固ゴム反応装置に対する言及は、排出端部が必然的に視野にさらされているか又は手で容易に触れることができるということを意味するよう意図されてはいない。これはむしろ、ダイバーダ（以下で詳述する）、乾燥機などといった収集装置又はその後の処理装置に永続的に又は着脱可能な形でとりつけられていてよい。凝固ゴム反応装

置の排出端部は、高い圧力下にありかつ混合ゾーンにおける何らかの任意の後向き（すなわち上流に向かって）の走行に対し密封されている凝固ゴム反応装置の凝固ゴムゾーン内の乱流が、この排出端部に向かって走行しそこから退出するにつれて上述の圧力及び／又は速度勾配を樹立できるようにされているという重要な意味合いで、開放しているのである。

この点において、流れの乱れは、排出端部に向かって凝固ゴム反応装置に沿って少なくなるということも認識すべきである。容量利用百分率、材料の選択などといった要因に応じて、排出端部に先立って、固相生成物の実質的なプラグ流が達成される。ここで流れが凝固ゴム反応装置の排出端部で又はその前で実質的に

プラグ流であるという言及は、排出端部における流れが、まず第1にそして完全にマスターバッチクラムすなわち凝固したエラストマーマスターバッチの小球つまり「虫」で構成されているという事実に照らして理解されるべきである。クラムは、標準的に流れが実質的にプラグ流となる凝固ゴムゾーンに沿った箇所における凝固ゴムゾーンの内側形状に合わせて、擬成形される。「虫」又は小球のつねに前進する質量は、有利には、排出端部に向かって一般に又は主として軸方向に走行しており、しかも排出端部近くで凝固ゴムゾーンの一定の与えられた断面内で任意の時点でかなり均等な速度を有し、このためさるなる処理のため容易に収集され制御されるようになっているという意味で、プラグタイプの流れを有している。かくして、ここで開示されている流体相混合形態は、有利にも、定常状態又は準定常状態の条件にて行なわれ、その結果、高レベルの製品均質性がもたらされる。

ここで開示されている方向及び装置の好ましい一実施形態は、図1に概略的に示されている。当業者であれば、システム構成、構成

要素選択などのさまざまな面が、意図された利用分野の特定の特徴によって或る程度は左右されることになるということを認識するだろう。従って、例えば、システムの最大処理能力及び材料選択の柔軟性といった要因がシステム構成要素のサイズ及びレイアウトに影響を及ぼすことになる。一般に、このような考慮事項は、本開示の利点から見て、当業者の能力範囲内に充分入るものである。図1に例示されているシステムは、凝固ゴム反応装置の混合ゾーンまで低圧及び低速で連続的に天然ゴムラテックス又はその他のエラストマーラテックス流体を供給するための手段を内含していることがわかる。より特定の言くと、ラテックスの供給物を加圧状態に保持するためのラテックス圧力タンク10が示されている。代替的には、凝固ゴム反応装置14の混合ゾーンに供給ライン12を介して供給されるべきエラストマーラテックス流体を保持するように適合されたポンプ又はポンプシリーズ又はその他の適切な供給手段が具備された状態で、ラテックス貯蔵タンクを使用することができる。タンク10内のラテックス流体は、空気圧又は窒素圧などの下に保持されてよく、かくしてラテックス流体は、好ましくは10ps

ig未満、より好ましくは約2～8psig、そして標準的には約5psigのゲージ圧で混合ゾーンに供給されることになる。ラテックス供給手段のラテックス供給圧力及び流動ライン、接続などは、流れるラテックス流体内のせん断を、合理的にできるかぎり低くさせるように配置されるべきである。好ましくは全ての流動ラインは、たとえあったとしても大きい半径の曲りしか伴わない平滑でかつ形を描えて連結されたライン同士の相互接続でなければならない。圧力は、混合ゾーン内への望ましい流速を出すように選択されており、有用な流速は秒速約12フィート以下である。

適切なエラストマーラテックス流体には、天然及び合成のエラス

トマーラテックス及びラテックス配合物の両方が含まれる。ラテックスは当然のことながら、選択された微粒子充填材による凝固に適したものでなくてはならず、最終ゴム製品の意図された用途又は利用分野に適したものでなくてはならない。本開示の利点から見て、ここで開示されている方法及び装置の中で使用するための適切なエラストマーラテックス又はエラストマーラテックスの適切な配合物を選択することは、当業者の能力範囲内に充分入るものである。エラストマーの例としては、ゴム、1, 3-ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、及びプロピレンなどの重合体（例えば単独重合体、共重合体及び／又は三成分共重合体）があるが、これらに限られるわけではない。エラストマーは、約-120℃～約0℃の範囲の示差走査熱量測定法（DSC）により測定されるガラス遷移温度（Tg）を有することができる。例としては、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム及びその誘導体、例えば塩化ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（スチレン-コ-ブタジエン）及びそれらのいずれかの油展された誘導体が含まれるが、これらに限られるわけではない。以上のもののいずれかの配合物も使用することができる。ラテックスは、水性キャリア液の中に入っていてよい。代替的には、液体キャリアは、炭化水素溶剤であってもよい。いずれの場合でも、エラストマーラテックス流体は、適切な速度、温度及び濃度での混合ゾーン内への制御された連続的供給に適したものでなくてはならない。特定の適切な合

成ゴムとしては、19部のスチレンと81部のブタジエンの共重合体、30部のスチレンと70部のブタジエンの共重合体、43部のスチレンと57部のブタジエンの共重合体及び50部のスチレンと50部のブタジエンの共重合体といったような、約10～約70重量パーセントのスチレン及び約90～約30

重量パーセントのブタジエンの共重合体：ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレンなどといった共役ジエンの重合体及び共重合体、そしてスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、アクリロニトリル、2-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、アルキル置換アクリレート、ビニルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルビニルエーテル、アルファメチレンカルボン酸及びそのエステル及びアミド、例えばアクリル酸及びジアルキルアクリル酸アミドといった、共重合可能なニチン基含有単量体とこのような共役ジエンの共重合体が含まれる。同様にここで使用するのに適しているのは、ニチン及びプロピレン、ブテン-1、及びペンテン-1といったその他の高アルファオレフィンの共重合体である。以下でさらに記述するように、本発明のゴム組成物は、エラストマー及び充填材に加えて、硬化剤、カップリング剤そして任意にはさまざまな加工助剤、エキステンダ油及び劣化防止剤を含有することができる。

この点において、ここで開示するエラストマー複合体が、加硫組成物（VR）、熱可塑性加硫ゴム（TPV）、熱可塑性エラストマー（TPE）及び熱可塑性ポリオレフィン（TPO）を含有することを理解すべきである。TPV、TPE及びTPO材料は、性能特性を失なうことなく何度も押出し加工され成形され得るその能力によって、さらに分類される。かくして、エラストマー複合体を作るにあたっては、単数又は複数の硬化剤、例えば硫黄、硫黄供与体、活性剤、促進剤、過氧化物及び、エラストマー組成物の加硫を行なうのに用いられるその他の系を用いることが可能である。

エラストマーラテックスが天然ゴムラテックスを含む場合、該天然ゴムラテックスは、フィールドラテックス又はラテックス濃縮物

(例えば蒸発、遠心分離又はクレーミングにより製造されるもの)を含むことができる。天然ゴムラテックスは、当然のことながら、カーボンブラックによる凝固に適していなくてはならない。ラテックスは標準的には水性キャリア液の中に入って提供される。代替的には、液体キャリアは炭化水素溶剤であってもよい。いずれの場合でも、天然ゴムラテックス流体は、適切な速度、粘度及び濃度での混合ゾーン内への制御された連続的供給に適したものでなくてはならない。天然ゴムラテックスの周知の不安定さには、それが、混合ゾーン内のカーボンブラックスラリーの異常に高い速度及び運動エネルギーに遭遇した時点での前述の半拘束乱流の中に巻込まれるシステム全体を通して比較的低い圧力及び低いせん断を受けるという点で、対応がなされている。いくつかの好ましい実施形態においては、例えば、天然ゴムは約5 psigの圧力、秒速約3〜12フィート、好ましくは秒速約4〜6フィートの範囲内の供給速度で、混合ゾーンに供給される。本開示の利点及び業界で一般に充分認められている選択基準の知識をもってすれば、適切なラテックス又はラテックス配合物の選択は、当業者の能力範囲内に充分入るものである。

微粒子充てん材流体例えばカーボンブラックスラリーは、供給ライン16を介して凝固ゴム反応装置14の流入端部で混合ゾーンに供給される。スラリーは適切なキャリア流体の中に任意の充てん材を含むことができる。キャリア流体の選択は、微粒子充てん材の選択及びシステムパラメータに大幅に左右されることになる。水性及び非水性の両方の液体を使用することができるが、カーボンブラック及び或る種のその他の充てん材スラリーの製造におけるその使用適性、入手可能性及びコストから見て、数多くの実施形態において水が好まれる。

カーボンブラック充てん材が使用される場合、カーボンブラック

の選択は、ニラストマーマスターバッチ製品の意図された用途に大幅に左右されることになる。任意には、カーボンブラック充てん材は同様に、本書で開示されている原則に従ってスラリー化され混合ゾーンに供給できるあらゆる材料を含むこともできる。適切な付加的微粒子充てん材としては、例えば、導電性充てん材、補強用充てん材、短繊維（標準的に40未満のL/Dアスペクト比を有するもの

）、フレークなどが含まれる。かくして、ここで開示されている方法及び装置に従ったエラストマーマスターバッチを製造する上で利用できる微粒子充てん材例としては、カーボンブラック、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、コーティングされたカーボンブラック、化学的に機能化されたカーボンブラック、例えば付着した有機基をもつカーボンブラック、及びケイ素処理されたカーボンブラックが、単独又は互いに組合わせた形で含まれる。化学的に機能化された適切なカーボンブラックとしては、国際出願第PCT/US95/16194 (W09618688) の中に開示されているものが含まれ、該出願の開示は、本書に参考として内含されている。ケイ素処理されたカーボンブラックの中では、カーボンブラックの固有の部分としてカーボンブラック凝集体の少なくとも一部分を通して、ケイ素の酸化物又は炭化物といった種を含有するケイ素が分布させられている。従来のカーボンブラックは、各々、炭素である単相から成る複数の集体の形で存在する。この相は、黒鉛化微結晶及び／又は無定形炭素の形で存在することができ、通常は2つの形で混合である。本書の他の箇所でも論述している通り、カーボンブラック凝集体は、この凝集体の表面の少なくとも一部分の上にシリカといったケイ素含有種を被着させることによって変性させることができる。結果は、ケイ素コーティングされたカーボンブラックとして記述することができる。本書にケイ素処理されたカーボンブラックとして記述される材料は、コーテ

ィング又はその他の変性を受けたカーボンブラック凝集体ではなく、実際には異なる種類の凝集体を表わす。ケイ素処理されたカーボンブラックの中では、凝集体は2つの相を含有している。1相は炭素であり、これは黒鉛化微結晶及び／又は無定形炭素としてもなお存在することになるものであり、一方第2の相は、シリカである（又はその他のケイ素含有種でもありうる）。かくして、ケイ素処理されたカーボンブラックのケイ素含有種の相は、該凝集体の固有部分であり、これは該凝集体の少なくとも一部分全体にわたり分布させられている。多相凝集体は、その表面上に被着されたケイ素含有種をもつ予備形成された単相カーボンブラック凝集体から成る上述のケイ素コーティングされたカーボンブラックとはかなり異なるものであることがわかるだろう。このようなカーボンブラックは、カ

ーボンブラック凝集体の表面に対しシリカ官能性を与えるべく表面処理され得る。このプロセスにおいては、凝集体の表面の少なくとも一部分の上にシリカ（ならびに場合によってはその他のケイ素含有種）を被着又はコーティングさせるべく、既存の凝集体を処理する。例えば、日本公開公報第63-63755号で論述されている通り、6以上といった高いpHで水性スラリー中でカーボンブラック凝集体の表面上に無定形シリカを被着させるのにケイ酸ナトリウム水溶液を使用することができる。より特定のには、例えば約5重量%のカーボンブラック及び95重量%の水から成る水性スラリーを得るべく、カーボンブラックを水中に分散させることもできる。スラリーは、85～90℃といった約70℃以上の温度まで加熱され、pHはアルカリ溶液を用いて10～11の範囲といった6以上のpHに調整される。カーボンブラック上に被着させることが望まれる量のシリカを含有するケイ酸ナトリウム溶液、及びケイ酸ナトリウム溶液を中性pHにもっていくための酸溶液が別々に調製される。該ケイ酸ナトリウム及び酸溶

液はスラリーに対して滴下により添加され、このスラリーは適宜酸又はアルカリ溶液でその出発時のpH値に維持されている。溶液の温度も同様維持される。ケイ酸ナトリウム溶液のための提案されている添加速度は、一時間につき、カーボンブラックの合計量に対して約3重量パーセントのケイ酸を添加するよう滴下添加を校正するためのものである。添加中スラリーは攪拌されていなくてはならず、その完了後の数分（例えば30分）から数時間（すなわち2～3時間）、攪拌すべきである。これとは対照的に、ケイ素処理されたカーボンブラックは、揮発性ケイ素含有化合物の存在下でカーボンブラックを製造することによって得ることができる。かかるカーボンブラックは、好ましくは、燃焼ゾーンとそれに続く収束する直径をもつゾーン、制限された直径をもつ原料注入ゾーン及び反応ゾーンを有するモジュール式又は「段階」炉カーボンブラック反応装置の中で製造される。反応ゾーンの下流には急冷ゾーンがある。標準的には、一般に水である急冷用流体が、反応ゾーンから流れる新しく形成されカーボンブラック粒子の流れの中に噴霧される。ケイ素処理されたカーボンブラックを製造するにあたっては、前述の揮発性ケイ素含有化合物は、急冷ゾーンの二流の1カ所でカーボンブラッ

ク反応装置の中に導入される。有用な化合物は、カーボンブラック反応装置温度の揮発性化合物である。その例としては、テトラエトキシオルトシリケート（TEOS）及びテトラメトキシオルトシリケートといったケイ酸塩、テトラクロロシラン及びトリクロロメチルシランといったシラン；及びオクタメチルシクロテトラシロキサン（OMTS）といったコラチル（colatile）シリコーン重合体がある。揮発性化合物の流量は、処理されたカーボンブラック中のケイ素の重量百分率を決定することになる。処理されたカーボンブラックの中のケイ素の重量百分率は標準的には約0.1～25パーセント、好ましくは約0.5～約10パーセント、より好ましくは約2～約6パーセントの範囲内にある。揮発性化合物は、カーボンブラック形成原料と予め混合させ、反応ゾーン内に原料と共に導入することができる。代替的には、揮発性化合物を、原料注入点から上流又は下流で、別途反応ゾーンに導入することもできる。

上記の如く添加剤を利用することもでき、またその場合シリカ又はカーボンブラックのカップリングに有効であるカップリング剤は、シリコン処理されたカーボンブラックについても有効と考えられる。微粒子充填剤に適したカーボンブラックやその他多くの添加剤は市販されており、当業者に公知である。

微粒子充填剤又は微粒子充填剤混合体は、使用するエラストマーのマスターバッチ生成物に合わせて選択する。本使用例の如く、本明細書開示の原理に基づきスラリー化でき、混合ゾーンを提供できる物質であれば、いずれも微粒子充填剤として使用できる。好適な微粒子充填剤の例としては、伝導性充填剤、強化充填剤、短繊維充填剤（典型的にはL/D比が4.0以下）、フレークなどがある。上記カーボンブラックならびにシリカ型充填剤に加えて、粘土、ガラス、アミド繊維の様なポリマー等からも充填剤を作製することができる。本発明に開示した利益をもたらす本明細書開示の方法と装置を用いるために好適な微粒子充填剤を選択することは当業者の通常の技術範囲であり、エラストマー組成への利用に好適である充填剤はいずれも本発明開示の技術を利用するエラストマー組成に応用できると考えられる。もちろん本明細書開示の各種微粒子充填剤を混合して使用することもできる。

図1に示す本発明の好適な実施態様は、特にカーボンブラックの水性スラリーから成る微粒子充填剤液の調整に好適である。既知原則に従えば、単位重量当たりの表面積が小さいカーボンブラックを

微粒子スラリー中で使用して単位重量当たり大きな表面積を持つ低濃度カーボンブラックと同様の凝結効率を得るためには、その濃度を高くしなければならないことが分かる。攪拌混合タンク18に水とカーボンブラック、例えば特別にペレット状にしたカーボンブラックを加えて、開始混合液を調整する。この混合液を出口20から、隔膜ポンプ等のポンプ24が装着された送液ライン22に流す。混合液はライン28を流れて入口30を通り、コロイドミル32又はその他のパイプライングラインダー等に導かれる。カーボンブラックは水性担体液内に分散して分散液を形成され、この分散液は出口31を通り、送液ライン33からホモジナイザー34に向かう。ポンプ装置36は連続空洞ポンプ又は同類のものが好ましく、また送液ライン33と連結している。ホモジナイザー34は、例えばMicrofluidics, International Corporation (Newton, Massachusetts, USA) より市販されている

Microfluidizer® システムが好ましい。別の好適なホモジナイザーにはAPV Gaulin, Inc (Wilmington, Massachusetts, USA) のAPVホモジナイザー部門より入手できるモデルMS18, MS45とMC120がある。その他の好適なホモジナイザーも市販されており、それは本発明開示の利益を提供される当業者に公知であると考えられる。典型的には、上記システムを利用して水中にて調整されたカーボンブラックはおよそ90%以上がおよそ30ミクロン未満の大きさの集塊体であり、より好ましくはおよそ90%以上がおよそ20ミクロン未満の大きさの集塊体である。カーボンブラックを平均の大きさが5-15ミクロン、例えばおよそ9ミクロンで粉砕することが好ましい。カーボンブラックは出口38を経てホモジナイザーから出て、供給ライン16を通り混合ゾーンに入る。スラリー圧はホモジナイザー工程にて10,000から15,000psiに達し、ホモジナイザーから出るときはおよそ600psi以上である。過剰な水あるいはその他の担体を取り除く作

業を軽減するためには、カーボンブラック含有量は高いことが好ましい。典型例

ではおよそ10から30重量%カーボンブラックが好ましい。本発明開示により利益を受ける当業者は、このスラリーのカーボンブラック含有量（重量%）と混合ゾーンへのスラリーの流速が、マスターバッチに所望されるカーボンブラック含有量（phr）を得るための混合ゾーンへの天然ゴムラテックス流速と同等でなければならないことを気づくだろう。カーボンブラックの含有量は、生成物に想定される応用方法に適した材料の特徴と性能を得る場合に既知である原則に従って選択される。典型例では、およそ30phr以上のマスターバッチのカーボンブラック含有量を得るためには、CTAB値が10以上のカーボンブラックが十分量用いられる。

スラリーは調整後すぐにマスターバッチ生産に使用されることが好ましい。スラリーを運ぶ送液管と、場合によって存在する貯留タンク等は、スラリー中のカーボンブラックが分散状態を実質的に保つ状態を確立し、又は維持するものでなければならない。スラリー中の微粒子充填剤が明らかに再凝結したり、沈殿することを防止し、あるいは実用的範囲まで軽減しなければならない。例えば、全ての送液ラインは平滑で、ライン間の接続も滑らかであることが好ましい。場合によっては、ホモジナイザーと混合ゾーンの間にはアキュムレーターを用いて、混合ゾーン内のスラリーノズルチップに於けるスラリー圧と速度の変動を抑制する。

上記の適当な工程パラメータの下に、供給ライン12を通り混合ゾーンに入った天然ゴムラテックス液又はその他のエラストマーラテックス液と供給ライン16を通り混合ゾーンに入ったカーボンブラックスラリーから、新規なエラストマー組成、特にエラストマーマスターバッチが生産できる。エラストマーマスターバッチに各種の添加剤を加える方法も提供される。1種類以上の添加剤からなる添加

液を独立した供給流として混合ゾーンに供給することができる。好ましければ1種類以上の添加剤を前もってカーボンブラックスラリー又はより典型的にはエラストマーラテックス液と混合することもできる。添加剤は、例えば乾燥混合法により後でマスターバッチ内に混ぜ入れることもできる。各種の添加剤が当業者に高値であり、例えば酸化防止剤、オゾン亀裂防止剤、可塑剤、加工助剤（例えば液性ポリマー、油等）、樹脂、難燃剤、増量剤オイル、光沢剤やこれらの混合物

がある。これら添加剤の一般的な利用と選択は当業者に公知である。本明細書開示のシステムでの応用は、本開示の利益と共に容易に理解できるだろう。特定の他の実施態様では、同様にして加硫剤を取り込ませ、加硫ベース化合物と見なすことができる加硫エラストマー複合体を製造することができる。

混合ゾーン／凝結ゾーンアッセンブリーについて以下詳細に論じる。エラストマーマスターバッチクラムは凝固ゴム反応器14の排出端を通り、適当な乾燥装置内に送られる。図1の好適な実施態様では、マスターバッチクラムは多段階で乾燥される。まず脱水押し機40に通し、ついでコンベアーに乗せて、又は重力により落下、もしくは他の適当な手段41により乾燥押し機42に通す。図1に示すカーボンブラック充填剤と一緒に天然ゴムマスターバッチを製造する通常の好適な実施態様では、脱水／乾燥工程により典型例では水分含有量をおよそ0から1重量%まで、好ましくは、0から0.5重量%まで低下させる。好適な乾燥機は良く知られており、また市販もされているもので、例えば押し乾燥機、流動層乾燥機、熱風あるいはその他のオープン乾燥機等であり、French Oil Machinery Co., (Piqua, Ohio, USA) により発売されているFrench Millsの様な装置である。

乾燥押し機42から押し出された乾燥されたマスターバッチクラ

ムは冷却コンベアー44によりパーラー (baler) 46に送られる。パーラーは図1の装置に任意に設けられた都合のよい特徴であり、この中でマスターバッチクラムはチャンバー内に圧縮され、成形された安定した圧縮ブロック等になる。典型的には、運搬やその後の加工用に25から75ポンドのエラストマーマスターバッチがブロックあるいはボールに圧縮される。あるいは、製造物はクラムを切ってペレットの様にして供給されることもある。

図1の実施態様に好適な、混合ゾーン／凝固ゴムゾーンアッセンブリーを含む凝固ゴム反応器14の寸法ならびに特別な設計上の特徴は、所望の処理能力、加工する材料の選択等といった設計要因に一部依存している。好適な実施態様の一つを図2に示すが、本例では凝固ゴム反応器48は、凝固ゴムゾーン52に結合部54で液体-密着シールにより取り付けられた混合ヘッド50を有する。図2には、エラ

ストマーラテックスを混合ゾーンに送り込む第一サブシステム56、カーボンブラックスラリー又は別の微粒子充填剤を混合ゾーンに送り込むサブシステム57と任意の添加剤液、加圧空気等を混合ゾーンに送り込むサブシステム58が図示されている。混合ヘッド50は3つの送液チャンネル60、61、62を有している。送液チャンネル60は天然ゴムラテックス液であり、送液チャンネル62はガスならびに／又は添加剤を直接送り込むためのものである。添加剤を直接注入するのに好適な実施態様では、炭水化物添加剤または、より一般的な非水混和性添加物を利用することで大きな利点を得られる。乳剤中間体を利用してエラストマーラテックスと前混和するのに好適な添加乳剤を作ることができることは良く知られているが、添加剤を直接注入する本発明開示の好適な実施態様によれば乳剤中間体が必要無くなるだけでなく、タンク、分散装置等の従来乳剤作製に必要とされた装置を排除することができる。従って、製造コストを下げ、

工程を単純化することができる。以下述べる如く、スラリーが混合ゾーンに送り込まれる供給チャンネル61は、混合ゾーンと凝固ゴム反応器の凝固ゴムゾーンの両方に同軸であることが好ましい。1本の供給チャンネルだけがエラストマーラテックス液を受け取る様に示されているが、スラリーが混合ゾーンに送り込まれる中央供給チャンネルの回りに好適な数の供給チャンネルを配置することもできる。即ち、例えば図2の実施態様において、空気あるいは高圧空気もしくはその他のガスを混合ゾーンに供給するための4番目の供給チャンネルを配置してもよい。加圧空気はスラリーと同様にして中央軸供給チャンネル61を通り注入できる。補助供給チャンネルは使用しない場合、一時的あるいは永久的に封印することができる。凝固ゴム反応器の凝固ゴムゾーン52は、予定される応用目的に向けた設計主旨に沿って選択される軸長を有する第一部分64を有している。場合によっては、凝固ゴムゾーンはこの軸長の全域あるいはほぼ全域にわたり一定の断面積を有することもできる。例えばこの様な凝固ゴム反応器では、混合ゾーンから排出端までは単純な直線的な管形態の送液チャンネルから構成される。しかし、上記に論じた理由ならびに好適な実施態様に示した図に見られる様に、凝固ゴムゾーン52の断面積は入り口端66から排出端68に向かって漸次的に増加することが好

ましい。より詳細には、断面積は入り口端から排出端に長軸方向に従って増加する。図2の実施態様の如く、凝固ゴムゾーンの断面積は一定断面積部分64に続いて、先に向かって連続的に大きくなる。凝固ゴム反応器（あるいは、より適切には凝固ゴム反応器内に規定される凝固ゴムゾーン）とその他の構成体の直径と断面積については、特記しない限り開放型流路の断面積とその当該流路の内直径を意味することとする。

エラストマー成分、特にマスターバッチクラム72である凝結した

エラストマーラテックスは凝固ゴム反応器48から分流器70を通り放出される。分流器70は放出端68で凝固ゴム反応器に調整可能な状態に取り付けられている。この供給器は、エラストマーマスターバッチクラム72を選択的に各種受け取り部位に通す様に調整できる。この特性は、例えば試験のためや、工程の初期不安定から一次的に不良製品が生じた場合の製造作業開始時に、製造物の流れからマスターバッチクラムを効率的に除くのに有利である。さらに、分流器は凝固ゴム反応器から製造物を各種の後加工路に分流できる様柔軟に設計されている。図1の好適な実施態様では、凝固ゴム反応器48から放出されるマスターバッチクラム72は分流器70を通り乾燥機40に受領される。

凝固ゴム反応器48の断面の寸法は入り口端66と放出端68の間の角度 α に沿って増加する。角度 α は0°より大きく、当該好適実施態様では45°以下であり、より好ましくは15°以下であり、最も好ましくは0.5°から5°の間である。角度 α は、凝固ゴムゾーンの中央長軸から凝固ゴム反応器の端にある凝固ゴムゾーンの外周上の点Aまでに測定された角度の半分になる。この点については、凝固ゴム反応器の上流部分の断面積、即ち入り口端66近傍部分は、上記の原則に則り少しずつ広げて凝固ゴム体が準型取りされることが好ましい。凝固ゴムゾーンでの角度の広がりが大きすぎると、エラストマーマスターバッチが所望される小球状あるいは螺旋状のクラムとして製造されず、凝固ゴム反応器内にただ噴霧されてしまう。凝固ゴム反応器の内径の広がりがゆっくり過ぎると、特定の実施態様では供給物が逆流したり詰まったりし、さらに反応産物が混合ヘッド内に入ってしまうことがある。ラテックスが実質的に凝結し、流れがプラグ流に変わっていく

凝固ゴムゾーンの下降流部分では、凝固ゴムゾーンの断面積を大きくしながら、あるいは変えないまま伸ば

すことができる。即ち、好適実施態様で参照している先に向かってその断面積が大きくなる凝固ゴムゾーンは、流れが実質的にプラグ流ではない凝固ゴムゾーンの部分と理解すべきである。

凝固ゴムゾーンの断面積（即ち、上記に論じた如く少なくともその上昇流部分では）は図2の実施態様に描写した如く連続的に増加するのではなく、むしろ多段階的に増加するだろう。図3に示した実施態様では、本明細書開示の方法と装置を用いたエラストマーマスターバッチ製造のための連続フローシステムには、凝固ゴムゾーンの断面積が多段階的に増加する混合ヘッド／凝固ゴムゾーンアッセンブリーが含まれている。この様な多段階の実施態様に於ける凝固ゴムゾーンの個々の区分は隣り合う断面と滑らかに接続していることが好ましい。これにより、そうでない場合には隣り合う区分間で直径が不連続あるいは断続的に増加するのに対して、滑らかで連続的な凝固ゴムゾーン面が形成される。図3の凝固ゴムゾーンは3段階で広がっており、4つの異なる区分あるいはサブゾーン74-77がある。先述の設計原則に則り、凝固ゴムゾーン53の断面積は入り口端66から排出端68上の点Aにかけて、凝固ゴム反応器の上昇部分で必要とされる流れの調整が可能な全体角を成しながら増加している。第一区分74には（1）混合ゾーンの直下流にある混合ヘッド50の定直径部分、入り口端66の接続部54に接続している同一あるいは同様の直径部分を有する部分である。この第一区分74では、長さ L_1 は直径 D の3倍以上でなければならず、より好ましくは D_1 の5倍以上、最も好ましくは D_1 の12倍から18倍以上である。各連続する区分は一定の断面直径と、前（即ち上流）の区分の断面積のおよそ2倍の断面積を有することが望ましい。即ち、例えば、区分75は一定の断面寸法と、区分74の断面積の2倍の断面積を有している

。同様に区分76の断面積は区分75の断面積の2倍であり、また区分77の断面積は区分76の断面積の2倍である。各区分75-77では、長さは直径の3倍以上である

ことが好ましく、より好ましくは3から7倍であり、通常はおよそ5倍である。即ち、例えば、区分76の長軸方向寸法 L_3 は直径 D_3 の5倍以上であることが好ましい。

図3の実施態様に対応する混合ヘッドと凝固ゴムゾーンアッセンブリーを図4に一部断面の形に示す。混合ヘッド50は接続部54を介して凝固ゴムゾーンの突出部53に一体化している。これが複数の供給チャンネル60、61、62が、突出部53内の凝固ゴムゾーン部分と実質的に同軸であり、細長い実質的に円筒形であるチャンネル60と結合部を形成する混合ゾーンを規定している。これが本発明開示の方法と装置を操作する上で、そして／または混合ゾーンの境界線を正確に規定する上で、そして／又は凝固ゴムゾーンの境界線を正確に規定するうえで必須ではないことが認識されるだろう。本開示により利益を受ける当業者に明らかなように、供給チャンネル結合域の設計については様々な変形が可能である。この点については、通常的好適ガイドラインの如く、例えば図4に示す型の実施態様では、スラリーチップ67は円筒部分80の開始部上流に位置することから、供給チャンネルの結合部内では縦方向のほぼ中央部となる。この様な実施態様では、スラリーチップ67から円筒部80の開始部の円底部から仮想される円錐によって規定される最小横断面積が、ラテックス供給チャンネル60の横断面積よりも大きい、少なくとも等しいことが好ましい。チャンネル80と少なくともエラストマーラテックスが実質的に凝結完了する前の乱流が発生する凝固ゴムゾーンの上流部分については、共に円形の断面を有していることが好ましい。

カーボンブラックスラリー又はその他の微粒子充填剤液を供給する装置は、凝固ゴムゾーンに向かって開口している開口部分又はス

ラリーノズル67に向かって延びる、混合チャンバーと実質同軸である供給管82から成る。この装置は本書記載の好適実施例の極めて有益な特徴の一つである。上記の如くラテックスの供給速度に比べるとカーボンブラックスラリーは極めて早い速度で混合ゾーンに送り込まれることと、小内径の供給管82の軸配置により、効果的な乱流が発生する。チャンネル82の直径 D （上記の如く、凝固ゴムゾーンの区分74に続く部分の直径 D_1 に実質等しいことが好ましい）はスラリー供給管8

2の内径の2倍以上あることが好ましく、より好ましくは供給管82の内径のおよそ4から8倍であり、典型的にはおよそ当該内径の7から8倍である。供給管82は混合ヘッド50の供給チャンネル61の上流端にある入り口と液体—密着シーンを形成している。軸供給管82の直径は、大まかには必要とされる容積流速とスラリーノズルチップ67を通り混合チャンバー内に入る時のスラリーの軸方向速度から決定される。正確な、又は必要とされる容積と速度は本発明開示により利益を受ける当業者により容易に決定することができ、そして一部は材料濃度と種類の別数となるだろう。本書に示し、また開示した実施態様では、カーボンブラックスラリーを除去することができ、異なる時間に各種のマスターバッチ組成を製造する場合に望まれる柔軟性を提供する。あるいは製造作業に用いた供給管は取り外して、その後に行う別の製造に適した内径のより大きな、又は小さな管と交換することができる。スラリーが供給管を出る時の圧と速度の観点より、混合ゾーン内に噴霧あるいはジェットすることが好ましい。このことは、少なくとも特定の実施態様に於いては本質的に既に液体が充満している域内にスラリーを高速で注入することを意味すると解釈できる。即ち、このことはスラリーノズルチップを通過させる様に急速に分配するスプレーのことであり、必ずしも単純な散布軌道に物質滴を自由飛行させるということ

意味しない。

追加の供給チャンネル60と62はそれぞれ供給チャンネル60と下流チャンネル80と角度 β で結合部84、85を形成する。角度 β は多くの実施態様では 0° 以上、 180° 以下の値を有する。典型的には β は例えば 30° — 90° である。スラリーノズルチップ67に存在する高速スラリーに伴う陰圧、即ちラテックス流のキャビテーションは、十分な混合を妨げ、その結果不良なマスターバッチを生じる不利益の原因となることから避けることが望ましい。空気もしくはその他の気体を注入もしくはその他の方法により混合ゾーン内に供給することで上記の様な真空状態の破綻を助けることができる。更に、供給チャンネル60の入り口86に導かれる天然ゴムラテックス用に拡張した供給ラインは、ラテックス液貯留槽として機能することが望まれる。図4の好適実施例では、ラテックス供給チャンネル60はスラリ

ーノズルチップ67に接する混合ゾーンと交差している。しかし、ラテックス供給チャンネルは混合チャンネル上流もしくはスラリーノズルチップ67の下流を横切ることもできる。

カーボンブラックスラリーあるいはその他の微粒子充填剤液はおよそ300psig以上の圧、およそ500から5000psigといった圧、例えば1000psigで供給ライン82に送られる。好ましくは液状スラリーはスラリーノズルチップ67を100ft/秒の速度以上で、好ましくはおよそ100からおよそ800ft/秒、より好ましくはおよそ200から500ft/秒、例えばおよそ350ft/秒の速度で通過して混合ゾーン内に供給される。図4の矢印51は、スラリーノズルチップ67下のチャンネル80に入る供給ライン60と62を通るエラストマーラテックスと補助供給物質の一般的な流れを示している。即ち、スラリー液とラテックス液は上記に記した様に大きく異なる流速で混合ゾーン内に供給される。理論化するものではないが、現在のところこの供給差

により良好なマクロ分散と凝結をもたらすラテックスせん断条件が混合ゾーン内に整うと理解される。

図5と6には別の好適な実施態様を示されているが、この例では図4の実施態様の単軸供給管82が複数の軸方向に伸びた管90-92に替わっている。供給管の数はもっと多く、例えば軸方向に伸びた供給管の数をおよそ6あるいは8本にすることもできる。異なる廻りの製造を行うための直径が異なる多様な供給管を用いることは、製造に於ける柔軟性に利点がある。また、複数の供給管を用いることで、凝同ゴム反応器内の混合ゾーン内と凝同ゴムゾーンの両方で良好な乱流を同時に得ることができる。

図7には混合ヘッドの別の実施態様を示す。混合ヘッド150は混合ゾーン179を規定している。単軸供給チャンネル161はカーボンブラックスラリー又はその他の微粒子充填剤液を高速で混合チャンバー179内に供給するのに適した供給管182に接続している。供給管182中央部の中ぐり孔はスラリーノズルチップ167で終わっている。スラリーノズルチップ167の直ぐ上流は定直径ノズル部分168であり、より大きな中ぐり孔域169に継がっている。定直径ノズル部分168の軸長は直径の

およそ2から6倍であり、例えばおよそ5倍であることが好ましい。第二供給チャンネル160は混合ゾーン179と90°の角度で接続部184を形成し、混合ゾーン内にエラストマーラテックス液を送り込む。ラテックス液供給チャンネル160の横断面直径はスラリーノズルチップ167や定直径ノズル部分168の横断面直径に比べて十分大きい。理論化する意図はないが、ノズル部分168の上流の中ぐり孔部分の直径を広げながら軸方向にノズル部分を傾斜することが、供給管182を通り混合ゾーン179内に入るスラリーの流れの安定化に有益であると思われる。供給管182の中ぐり孔は20°で面取りされた時に良く機能すると思われ、即ち円錐部分

169は上流方向に向かっておよそ20°の角度で広がっている。混合ゾーン179の下流は伸長した凝固ゴムゾーンである。上記の原則により、この凝固ゴムゾーンは僅かに伸長する必要がある。即ち、その軸長は直径に比べて僅かに長い必要がある。しかし、段階的に伸長していく凝固ゴムゾーンを用いることが好ましい。

上記の如く、エラストマーマスターバッチの凝結は凝固ゴム反応器末端で、あるいはその前で実質終了する。即ち、凝結は凝固ゴム反応器の凝固ゴムゾーン内で起こり、凝結液等を追加して流し込む必要はない。このことは必ずしも初則凝結が混合ゾーン内で始まる可能性がある可能性を除外するものではない。混合ゾーンは、凝結が起こる凝固ゴムゾーン外部分と見なすことができるだろう。また、エラストマーマスターバッチが凝固ゴム反応器を出る前に凝結を実質終了するという事は、その後の工程ならびに追加処置段階の可能性を除外するものではない。この点について、本発明開示の新規方法による天然ゴムラテックスを対象とする好適な実施態様では、実質的な凝結終了ということはラテックスのゴム炭化水素のおよそ95重量%以上、より好ましくは97重量%以上、最も好ましくは99重量%以上が凝結することを意味している。

本明細書に開示、記載された方法と装置は優れた物理特性と性能を有するエラストマー複合体を作る。本発明の新規エラストマー複合体には、上記に開示した方法と装置により作られるマスターバッチ配合物に加えて、そのマスターバッチ配合物から得られる中間化合物や最終製品も含まれる。特に、エラストマーマスターバッチは天然ゴムラテックス（ラテックス濃縮液もしくはフィールドラテッ

クス)を、優れた物理特性と性能を有する各種等級のカーボンブラック充填剤と共に利用して製造することができる。

現在、タイヤ処理等広く市場応用されているカーボンブラックだ

けでなく既存の装置と方法では市場応用に不適とされるカーボンブラックについても十分に利用できる。表面積が大きく、ストラクチャーが小さいために通常のカーボンブラックに求められる市場条件では十分なマクロ分散レベルが得られず、また／あるいはエラストマーの分子量が一定に保てないために応用不適とされるカーボンブラックも、本発明開示の新規な弾性マスターバッチ配合物には非常に適している。この様なエラストマー複合体は天然ゴム中のカーボンブラックの分散に優れており、また天然ゴムの分子量の保存にも優れている。さらに、これらの利益を処理タンクあるいは酸性液あるいはその他の凝結剤の液流を含む凝結工程を必要とせずに得ることができる。即ち、凝結処理のコスト高と複雑化を回避できるだけでなく、作業から液流操作も除かれる。

既知の乾燥素練り技術では、大きな分子量分解無しにこの様な充填剤の均一分散体を得ることはできず、従って本発明の好適な実施態様によする新規な天然ゴムマスターバッチ配合物を製造することはできない。この点について、カーボンブラックがストラクチャー対表面積比DBPA:CTABが1.2未満、そして1.0未満で天然ゴムが高分子天然ゴムである場合でも、新規なエラストマー複合体は優れた天然ゴム中でのカーボンブラックのマクロ分散を有していることが示されている。既知混合技術では、天然ゴムの分子量分解無しにこの様な優れたカーボンブラックのマクロ分散を得ることはできず、従って新規なマスターバッチ配合物やその他の本発明のエラストマー複合体を製造できなかった。本発明開示による従来得られなかったカーボンブラックのマクロ分布を有する好適な新規エラストマーマスターバッチ配合物は、マクロ分散に劣る既知マスターバッチの替わりに利用することができる。即ち、本発明開示のマスターバッチは、公知技術を利用して加硫成分内に取り込ませることができる。

この新規な加硫化合物は好適な実施態様において、マクロ分散に劣るマスターバ

ッチから成る対応する加硫化合物と適符は同等、有る場合にはそれ以上の物理特性ならびに性能を有している。しかし、本発明では、混合時間、注入エネルギー、ならびに／又はその他のコストを軽減してマスターバッチを製造することができる。

特に特定の好適な実施態様では、天然ゴムラテックスとカーボンブラック充填剤マスターバッチを優れた物理特性と性能を持った状態で製造することができる。非常に表面積が大きく、ストラクチャーが小さいカーボンブラックを利用した場合でも、同程度のカーボンブラック分散を乾燥素練りで得る時起こる、長時間、強い力が原因の天然ゴムの分解無しに優れたカーボンブラックのマクロ分散を得ることができる。この点に関して、ストラクチャーと表面積比、DBPA：CTABが1.2未満のカーボンブラックを利用して、そして1.0未満のカーボンブラックを利用した場合でも、高い分散度をえることができる新規な天然ゴムマスターバッチ組成は特に有益である。本例での如く、カーボンブラックストラクチャーは、ASTM D2414記載の方法により、カーボンブラック100グラム当たりのDBPA立方センチメートルで表されるジブチルフタル酸塩吸着量（DBPA）として測定することができる。カーボンブラック表面積はASTM D3765-85記載の方法により、カーボンブラック1グラム当たりの平方メートルとして表されるCTABとして測定することができる。従って、新規な天然ゴムマスターバッチは、従来不可能であった分子量分布や充填剤分散レベルの様な物理特性の組み合わせや／又は従来不適であった非常に大きな表面積と小さなストラクチャーを持ったカーボンブラックの様な充填剤を取り入れることが可能となった。本発明開示の方法と装置により製造された天然ゴムマスターバッチの分散特性は公知の MW_{50} （平均重量）とマクロ分散により示すことができ

る。具体的には、好適な実施態様により製造されたマクロ分散レベルは乾燥素練りで製造されたほぼ同じ MW_{50} を持つマスターバッチに比べて明らかに優れている。最も大きな特徴は、これらの好適な実施態様の分散の質がカーボンブラック充填剤の形状に大きく依存しないことである。本発明開示の方法と装置を用いて得ることができる分散のレベルに影響するその他のファクターとしては、スラリ

一中のカーボンブラックの濃度、スラリーに注入した総エネルギーと液体流の混合中に注入したエネルギー等がある。

本発明開示の天然ゴムマスターバッチ中のカーボンブラックのマクロ分散の質は、およそ同じ MW_{50} （重量平均）を有する既知のマスターバッチに比べて明らかに優れている。新規なニラストマー複合体の好適な実施態様では、従来達成できなかったフィンドラツテクス状態にある天然ゴムとほぼ同等の MW_{50} で（例えば、およそ1,000,000）優れたカーボンブラック分散を得ることができる。この優れた分散特性はストラクチャーが小さく、大きな表面積を有する、例えばDBPAが110cc/100g未満で、CTABが45~65m²/gを超え、DBPA：CTABが1.2未満であり、好ましくは1.0未満であるカーボンブラックを用いた上記の好適な実施態様で特に顕著である。

実施例

試験方法

以下の実施例ならびに比較では次の試験方法を用いた。

1. 結合ゴム：重量0.5g+0.025gのサンプルを秤量し、100mlのトルエンの入った密閉フラスコに入れて室温でおよそ24時間保管する。それからフラスコ中のトルエンを新しい100mlのトルエンと取り替えてから4日間保管する。その後、サンプルを溶媒から取り出し、フードの下におき24時間、室温で風乾する。それからサン

プルをさらに室温で24時間、真空下において乾燥させる。乾燥後、サンプルの重量を測定し、減量データから結合ゴム量を計算する。

2. MW_{50} ：本発明開示ならびにクレームでの使用の如く、 MW_{50} は天然ゴムのゾル部分の平均分子量を意味している。分子量測定の標準的なGPC法は次の手順に従い行う：

2. 1 Polymer Laboratories, UK社製の10 μ m 106オンダストロームカラム2本、10 μ m 500オンダストロームカラム1本、10 μ m混合ベッドカラム1本を用意する。
2. 2 紫外線検出は215nmで行う。

2. 3 溶媒はテトラヒドロフラン（THF）を用いる。
2. 4 濃度は通常2mg/ml THF。
2. 5 サンプルをTHF内に3日間放置し溶解し、BHTで安定化する。
2. 6 溶液を遠心分離してゲルと上澄に分け、上澄をカラムにかける。
2. 7 サンプル調整 サンプルはゾル濃度が0.5～0.05重量%の範囲になり、分子量分布を正確に測定するため良好な検出器応答を得るように工夫されている。使用する充填剤別に、次の式を用いてサンプル重量を補正する：

$$\text{サンプル重量} = (100 + \text{使用充填剤 (phr)}) \times \\ 20 / 100 \text{mg} - 2 \text{mg}$$

サンプルをUV遮断バイアル内に入れて、4mLの安定化テトラヒドロフラン（THF）を含む0.02%ブチル化ヒドロキシトルエン（BTH）で3日間溶解する。溶解工程から大部分のゾル部分を含む上澄をテフロン製遠心チューブに移し、Avanti30（Beckman）遠心分離装置を用いて60分間、26,000回転/分（最大重力加速度57,500gに相当）で遠

心分離する。この重力加速度では、ゲル相の大部分が沈殿するためにゲルフリーの上澄を得ることができる。このゲルフリー液を1：5に希釈して、再度THFで安定化する。この時点でサンプルをGPCバイアルに移し、Waters717自動サンプル装置（Water Corporation, Milford, Massachusetts, USA）内に入れてGPC試験のための調整を行う。

分子量決定 続いて、ゾル部分の重量平均分子量 MW_{w01} を決定する。Milleniumソフトウェアを利用して（Waters Corporation, Milford, Massachusetts, USAより入手できる）、15分と35分の時間増分範囲の谷ー谷（valley-to-valley）モードによりベースラインを決定した。この時間増分は、移動相流速を0.75mL/分とした上記バラグラフ2.1記載のカラムに適している。納得いくベースラインが得られたら、次に分布を決定する。溶出時間を分子量に変換する。市販の標準物質（EasiCal Polymer Laboratories, U. K.）から作製したポリスチレ

ン液を用いて、極めて狭い分子量分布を持った各種の分子量シリーズを含む形で調整した。ポリスチレン分子量からポリイソブレン分子量への変換は、Benoitと共同研究者らの一般計算法に基づき行う。流体力学半径は分子量と固有の粘度の積に比例する。ポリスチレン分子量をポリイソブレン当量に変換した後、キャリブレーション曲線から絶対分子量と溶出時間との関係を得る。標準物質をサンプルと同一条件下に流し、標準物質データとの最適合に基づいて、特定の溶出時間について分子量を割り付ける標準物質を得る。一度分布に基づいて時間から

分子量への変化があった後はWaters milleniumソフトウェアにより適当な分子量平均が計算される。

3. Mooney粘度：標準的操作法はML（1－4）@100℃に従い行う。
4. 試験サンプル加硫条件：試験片を下記時間150℃において加硫した：
 4. 1 拡張シート：20分
 4. 2 レジリエンス：23分
 4. 3 硬度
 4. 4 発熱性：25分
5. 分散：Cabot分散チャート法を用いた50×顕微鏡写真による主観評価（ASTM D2663法）
6. 応力－歪み：B5903：A 2とISO37で試験した。
7. 硬度：ISO48（1994）、温度23℃で試験した。
8. レジリエンス：B5903：A 8（1990）、方法A、温度23℃（8mm前取り円盤試験片）で試験した。
9. 発熱性：ASTM D623、方法Aで試験した。
 9. 1 開始温度：23℃
 9. 2 静荷重：241bs
 9. 3 ストローク：0.225インチ
 9. 4 周期：30Hz

9. 5 試験時間30分

10. $\tan \delta$: Rheometrics μ モデル RDS II で測定。報告値は最大ひずみ湾曲値である。0°、30°、60°、1 Hz、0.1%から60%でのひずみ湾曲。

11. 亀裂生長抵抗: ASTM D3629-94に従い測定

実施例A

エラストマーマスターバッチは本発明に従い作製した。具体的には、エラストマーマスターバッチはCabot Corporationより入手可能な市販等級N234のカーボンブラックから成る52.5phr充填剤とマーレシア産の標準的な天然ゴムフィールドラテックスより作製した。天然ゴムフィールドラテックスの特性を下記表1に示す。

表1 天然ゴムラテックスの特性

添加物	%乾燥 ゴム	%総 固形物	窒素 %灰分 ppm	揮発性 脂肪酸	NI(1+4) @100C
0.15% HNS ^a 0.3% NH ₃ ZnO, TMTD ^b	28.4	34.2	0.38	0.366	0.652 68

a HNS: ヒドロキシアミン中性硫酸塩、Mooney粘度安定化剤。

b ZnO/TMTD: 生物学的保存剤として使用、通常は0.025%、1:1の混合物

完全な化合物配合を下記表2に示す。また代表例としては加硫中の加硫もどりに優れた抵抗性を有することが知られている市販のトラック用トレッドタイヤがある。

表2 マスターバッチ組成

成分	重量比
ゴム	100
カーボンブラック	52.5

ZnO	4.0
ステアリン酸	2.0
6 PPD(酸化防止剤)	2.0
耐光性改善剤(ワックス)	2.0
EnneFlex74(芳香油)	3.0

合 計 165.5

エラストマーマスターバッチ製造装置は、本質的には前記例1と7記載の装置と同じである。スラリーノズルチップ(図7の参照番号167)は0.2インチの軸長を有する直線部(図7、参照番号168)を持つ直径0.039インチのものである。凝固ゾーンは直径が0.188インチで、混合ゾーンからその出口までは定直径でその軸長は0.985インチである。マスターバッチの調整の詳細を以下に示す。

1. カーボンブラックスラリーの調整。攪拌器を備えたカーボンブラックスラリータンクの中でカーボンブラックのバッグを脱イオン水と混合する。攪拌器によりペレットは断片化され、12.5重量%のカーボンブラックを有する粗いスラリーが形成される。作業中、このスラリーを連続的に空気隔膜ポンプを用いて汲み上げて最初の分散のためにコロイドミルに送り込む。続いてスラリーは先送りキャピタリーポンプによりホモジナイザー、具体的にはAPV Gaulin, IncのM3ホモジナイザーに送り込まれる。ホモジナイザーにより滑らかに挽かれたスラリーができる。ホモジナイザーから混合ゾーンへのスラリー液の流速はホモジナイザーの速度により設定され、ホモジナイザーは高圧交換ポンプとして機能する。

速は Micromotion[®] マスフローメーターを用いてモニターする。カーボンブラックスラリーは50から100psigの範囲の圧でホモジナイザーに供給され、そしてホモジナイゼーション圧は4000psigに設定されるため、結果としてスラリーは混合ゾーン内に4.1~4.4lb/分の流量と、およそ130ft/秒の速度で吹き込まれる。

2. ラテックス供給 ラテックスは100ガロンの加圧供給タンクに注入された。注入するまえにラテックスには酸化防止剤を加えた。酸化防止剤は0.3phrのトリスノニルフェニル亜リン酸塩(TNPP

と0.4phr Santoflex® 134（アルキル アリル p フェニレンジアミン混合液）から成るものを加えた。各酸化防止剤は、酸化防止剤100に対して3の割合にオンイン酸カリウムを加え、水酸化カリウムでpHをおよそ10に整えた15重量%乳剤として調整した。また、3 phr増量油も加えた。空気圧（51psig）を利用して供給タンクからラテックスを凝固ゴム反応器の混合ゾーン内まで移動させた。ラテックスの流速は3.2から3.41bs/分とおよそ3.8フィート/秒であり、Micramotion®マストフローメーターとゴム製チューブピンチバルブにより自動的に計測、調整された。カーボンブラックスラリー供給速度に対するラテックス供給速度比を適切に維持して、所望されるカーボンブラック配合量52.5phrを得た。

3. カーボンブラックとラテックス混合。カーボンブラックスラリーとラテックスは、ラテックスをカーボンスラリー内に加えて混合した。作業中はカーボンブラックをラテックスと凝結した混合物に十分に混合した。柔らかい、湿ったスポンジ状の凝固ゴムの“フォーム（螺旋体）”が凝固ゴム反応器から出てくる。

4. 脱水。凝固ゴム反応器から放出された湿ったクラムのおよそ79%が水である。湿ったクラムは脱水押出し器（The French Oil Mill Machinery Company、直径3.5インチ）により湿潤度およそ5～10%に脱水される。押出し器内で、湿ったクラムは圧縮されクラムより水が絞り出されて、押出し器のドラムのスロットから出てくる。

5. 乾燥と冷却。脱水されたクラムは第二押出し器内に落下し、再度圧縮、加熱を受ける。クラムが押出し器のダイブレードを通り炸裂する時に水も飛散する。生成物の押し出し温度はおよそ300°Fで、水分含有量はおよそ0.5～1重量%であった。熱い、乾燥したクラムは、空気圧で振動するコンベヤーによりおよそ100°Fまで急速に冷却した（およそ20秒）。得られた乾燥したクラムはおよ

そ66.0重量%の固形ゴムとおよそ33.0重量%のカーボンブラックを含んでいた。

実施例 B

対照のマスターバッチを乾燥素練り法を用いて調製した。対照は天然ゴムがラテックスではなくSMR10であること以外は実施例 A（前記表 2 参照）と同一成分

から調製した。これは10phrのカーボンブラックを用いて50rpmで00C Banburyミキサー（およそ3kg）中でゴムを素練りして調整した。素練りはおよそ3分間行い、合計800MJ/m³であった。

実施例Aと実施例Bの比較

実施例Aのマスターバッチならびに実施例Bの対照マスターバッチは00C Banburyミキサー中で2段階の混合操作を行いそれぞれ混合された（およそ3kg）。下記表3に、第一段階の混合手順を示す。実施例Aのマスターバッチでは混合手順に変更あることが分かる。

表3 第一段階混合手順

時間 (分)	実施例 A	実施例 B 乾燥混合対照
0.0	全ての成分	素練り前のゴム
0.5		カーボンブラックと油
1.0	掃引	
1.5		残留成分
2.0		
2.5		掃引
3.0		
X	およそ 700MJ/m ³ で 放出	およそ 1,000MJ/m ³ で 放出

第二段階では、下記表4に示す加硫剤を500MJ/m³の混合サンプルにて加えた。

表4 最終段階加硫剤添加

成分	重量比
第1段階配合物	165.5
Goodyear Winstay 100（酸化防止剤）	1.0
TBBS（イオウ促進剤）	1.8

イオウ	1.0
合 計	169.3

即ち、実施例Aのマスターバッチの混合に必要なBanburyの混合エネルギーは実施例Bの対照材料を素練りし混合するのに必要なBanbury混合エネルギーのおよそ53%であった。投入エネルギーが少なくなる一方で、実施例Aの材料は極めて良好なマクロ分散を示し、またそのゾル部分の分子旦（重量平均） MW_{sol} も対照のそれに比

べ有意に高かった。これらのデータを下記表5にまとめた。

表5 混合ならびに加硫データ

サンプル	混合エネルギー (MJ/m ³)				ML (144, 100C)		MW
	素練り前	第一段階	最終	合計	第1段階	最終	
実施例A	0	694	500	1,194	102	72	444,900
実施例B	800	965	500	2,265	92	37	327,000

加硫（エージング無し）した実施例Aと対照材料についての追加試験の結果を下記表6に示す。

表6 追加試験データ

サンプル	硬度	100%モジュラス	300%モジュラス	引張強さ
		(MPa)	(MPa)	
実施例A	71	2.82	16.1	28.7
実施例B	72	3.12	16.2	28.5

サンプル	破断伸び	レジリエンス	発熱性	最大 tan δ		
	(%)			(%)	(℃)	60℃
実施例A	526	56.5	70.5	0.203	0.240	0.290
実施例B	511	57.6	76.5	0.206	0.236	0.286

実施例C

エラストマーマスターバッチは本発明に従い作製した。具体的には、エラスト

マ、マスターバッチはCabot Corporationより入手可

能な市販等級 Regal® 660のカーボンブラックから成る55phr 充填
剤とマレーシア産の標準的な天然ゴムフィールドラテックスより作製した。配合
組成（少量通常使用するラテックス添加物は除く）を下記表7に示す。

表7 マスターバッチ配合

成 分	重量比
ゴム	100
カーボンブラック	55
Santoflex134（酸化防止剤）	0.4
TNPP（酸化防止剤）	0.3
合 計	155.7

エラストマーマスターバッチ製造装置は本質的には前記図1、3と7記載の装
置に同じである。スラリーノズルチップ（図7、参照番号167参照）は0.2インチ
の軸長を有する直線部（図7、参照番号168参照）を持つ直径0.025インチのもの
である。凝同ゴムゾーン（図3、番号53参照）は直径0.188インチ、軸長およそ0
.985インチの第一部（一部混合ヘッド内に、また一部がそれに密着した突出部内
にある）；直径0.266インチ、軸長1.6インチの第二部、直径0.376インチ、軸長2
.256インチの第三部；および直径0.532インチ、軸長3.190インチの第四部から構
成されている。さらに、それぞれの部分を接続している同軸の短い平滑な部分がある。マスターバッチの調整の詳細を以下に示す。

1. カーボンブラックスラリーの調整。攪拌器を備えたカーボンブラックスラ
リータンクの中でカーボンブラックのバッグを脱イオン水と混合する。攪拌器に
よりペレットは断片化され、14.9重量%のカーボンブラックを有する粗いスラリ
ーが形成される。この粗スラリーはパイプライングラインダーにより再循環され
る。作業中、このスラリーを連続的に空気隔膜ポンプを用いて汲み上げて最初の
分散のためにコロイドミルに送り込む。続いてスラリーは先送りキャビティポン
プによりホモジナイザー、具体的にはMicrofluidics International Corporati
onのMicrofluidizerモデルM210を用い

て、加压し、せん断して滑らかに挽かれたスラリーができる。このマイクロ送液装置から混合ゾーンへのスラリー液の流速はマイクロ送液装置の速度により設定され、マイクロ送液装置は高圧交換ボ

ンプとして機能する。スラリーの流速は Micromotion® マスフローメーターを用いてモニターする。カーボンブラックスラリーはおよそ130psigの圧でマイクロ送液装置に送られ、アキュムレイターでの排出圧が450psigに設定されているのに対して、アキュムレイターへの排出圧が3000psigに設定されるため、結果としてスラリーは混合ゾーン内におよそ3.91h/分の流量と、およそ300ft/秒の速度で吹き込まれる。

2. ラテックス供給 ラテックスは55ガロンの加压供給タンクに注入された。注入するまえにラテックスには酸化防止乳剤を加えた。酸化防止剤は0.3phrのトリスノニルフェニル亜リン酸塩 (TNPP)

と0.4phr Santoflex® 134 (アルキル アリル p-フェニレンジアミン混合液) から成るものを加えた。各酸化防止剤は、酸化防止剤100に対して4の割合にオンイン酸カリウムを加え、水酸化カリウムでpHをおよそ10に整えた40重量%乳剤として調整した。ペリスタリックポンプを利用して供給タンクからラテックスを凝固ゴム反応器の混合ゾーン内に移した。ラテックスの流速は3.2~3.31bs/分とおよそ3.9フィート/秒であり、Endress-Hauser (Greenwood, Indiana, USA) マスフローメーターを用いて計測した。カーボンブラックスラリー供給速度に対するラテックス供給速度比を適切に維持して、所望されるカーボンブラック配合量55phrを得た。

3. カーボンブラックとラテックス混合。カーボンブラックスラリーとラテックスは、ラテックスをカーボンスラリー内に加えて混合した。作業中はカーボンブラックはラテックスと凝結した混合物に十分に混合した。柔らかい、湿ったスポンジ状の凝固ゴムの“ワ

ーム (螺旋体)” が凝固ゴム反応器から出てくる。

4. 脱水 凝固ゴム反応器から放出された湿ったクラムのおよそ78%が水である。湿ったクラムは脱水押し器 (The French Oil Mill Machinery Company、

直径3.5インチ)により泥濁度およそ12~13%に脱ぶされる。押出し器内で、湿ったクラムは圧縮されクラムより水が絞り出されて、押出し器のドラムのスロットから出てくる。

5. 乾燥と冷却。脱水されたクラムは第二押出し器内に落下し、再度圧縮、加熱を受ける。クラムが押出し器のダイブレードを通り炸裂する時に水も飛散する。生成物の押出し温度はおよそ280° F ~ 370° F で、水分含有量はおよそ0.3~0.4重量%であった。熱い、乾燥したクラムは、空気圧で振動するコンベヤーによりおよそ100° F まで急速に冷却した(およそ20秒)。得られた乾燥したクラムはおよそ66.0重量%の同形ゴムとおよそ33.0重量%のカーボンブラックを含んでいた。

実施例DとE

2種類の対照のマスターバッチを乾燥素練り法を用いて調製した。用いた対照は、実施例DでのゴムがラテックスではなくRSS1 NRであること以外は実施例C(前記表7参照)と同一成分から調製した。実施例EのゴムはSMR10 NRである。それぞれ、ゴムをBR Banburyミキサーを用いて素練りして作製した。実施例Dのゴムは118rpm、10分間で素練りした。実施例Eのゴムは77rpm、4分間で素練りした。

実施例C、D、Eの比較

実施例Cのマスターバッチならびに実施例DとEの2種類の対照マスターバッチはBR Banburyミキサーを用いて混合した。下記表8に混合手順を示す。

表8 混合手順

マスター バッチ	素練り前	第Ⅰ段階混合	第Ⅱ段階 (最終)混合
実施例 C	無	無	BR Banbury 77rpm, 4.5分
実施例 D	BR Banbury mixer118rpm 10分	BR Banbury mixer 77rpm 3 分	BR Banbury 77rpm, 4.5分 分
実施例 E	BR Banbury mixer 77rpm 4 分	BR Banbury mixer 77rpm 8 分	BR Banbury 77rpm, 4.5分 分

配合組成を下記表9に示す。

表9 第Ⅱ段階加硫剤添加

成 分	重量比
実施例4マスターバッチ、又は 実施例5又は6の第Ⅰ乾燥混合体	155
Azo 66 (酸化亜鉛)	4.0
Hystrene 5016 (ステアリン酸)	2.0
Santoflex13 (酸化防止剤)	2.0
耐光性改善剤 (ワックス)	2.0
Wingstay100 (酸化防止剤)	1.0
SantocureNS (イオウ促進剤)	1.8
イオウ	1.0
合 計	168.8

上記3種類の混合物は加硫戻りも少なく、良好に加硫された。投入エネルギーが少なくなる一方で、実施例Cの材料は乾燥混合対照

に比べて極めて良好なマクロ分散を示し、またそのゾル部分の分子量(重量平均) $MW_{s.o.}$ も対照のそれに比べ有意に高かった。これらのデータを下記表10にまと

めた。

表10 混合ならびに加硫データ

	実施例 C	実施例 D	実施例 E
マスターバッチの特性			
Mooney粘度 ML (1 + 4) @ 100°C	125	124	126
結合ゴム (%)	50	32	54
MW _g (×10)	0.678	0.466	0.463
未分散面積 % (D%)	0.12	1.48	2.82
配合物特性			
硬度	62	65	62
100%モジュラス (psi)	239	315	270
300%モジュラス (psi)	1087	1262	1216
引張強さ (psi)	4462	4099	4344
伸び、%	675	591	600
最大 tan δ @ 60°C (歪み湾曲)	0.189	0.237	0.184
亀裂生長速度 (cm/100万回転)	0.8	5.0	5.8

追加試験と比較

本発明の好適なエラストマー複合体は上記に開示した装置と方法により作製される。具体的には、新規マスターバッチ配合物は天然ゴムラテックスとカーボンブラック充填剤より形成され、同一あるいは同様の出発材料から形成された従来

配合に比べ極めて良好なマクロ分散及び／又は天然ゴム分子量を有する。図8には、これら好適なマスターバッチ配合物に用いられた各種カーボンブラック充填剤の表面積とストラクチャー、具体的にはASTM D3765085当たりのカーボンブラック1 g 当たり平方メートルとして示されているCATB表面積、とASTM D2414のカーボンブラック100 g 当たりのDBPの立方センチメートルとして表されたジブチルフタレンイン酸塩吸収（DBPA）値が示されている。図8はカーボンブラックの異なる領域毎に3つに分けられると考えられる。領域Ⅰには低ストラクチャーで、表面積が大きい天然ゴムやその他の従来の乾燥混合法で用いられていたエラストマー中への分散が最も困難であるカーボンブラックが含まれている。このため、領域Ⅰのカーボンブラックはその他のカーボンブラックの様に広く市場で用いられてはいない。従来の乾燥混合法を利用して領域Ⅰのカーボンブラックから作製したマスターバッチならびに加硫廻回エラストマーは、マクロ分散が不良であり、多くの場合 MW_{50} も低い。領域Ⅱのカーボンブラックは領域Ⅰのものに比べて高ストラクチャーを有している。通常、この領域にあるカーボンブラックは自動車タイヤ等に用いられる天然ゴム内では良好な分散を示すが、長い間乾燥混合すると天然ゴムの MW_{50} は大きく低下する。図8の領域Ⅲのカーボンブラックはそのストラクチャーに比して小さな表面積を有している。従って、このカーボンブラックは乾燥混合によって十分な天然ゴム内への分散を得る時に使用されているが、この場合でも不要の MW_{50} の低下が起こる。

図8のこれら3領域のカーボンブラックの分散、具体的にはマクロ分散は本発明開示のエラストマー複合体の中では大きく改善され、好適な実施態様では天然ゴムの MW_{50} も顕著に増加させることができる。

対照サンプル1-443

本発明のエラストマー複合体と比較することを目的に次の操作により乾燥混合によるマスターバッチ対照サンプルの調整を行った。

1. 天然ゴムの素練り

広範囲の分子量を持った乾燥マスターバッチを調整するために、市販天然ゴム（RSS1, SMR CV、とSMR110）ペーンを次の条件に従いBRバンブリーミキサーで前

素練込みした（充填係数：0.75）：

表11 天然ゴム素練り条件

サンプル コード	素練り	ローター速度 (rpm)	冷却水	素練り時間 (分)
M 1	なし			
M 2	あり	77	湯水	4
M 3	あり	118	湯水	6
M 4	あり	178	湯水	10

2. カーボンブラックと前素練り込み天然ゴムの混合

様々なレベルのマクロ分散値を持つ天然ゴム乾燥マスターバッチを調整するために、BRバンブリーミキサーで以下の様な混合作業を行った。充填係数は0.70であった。マスターバッチ成分と混合手順を下記図12に示す。

表12 天然ゴム乾燥マスターバッチ組成

成 分	phr (ゴム重量 100に対する重量分量)
天然ゴム	100
カーボンブラック	下記参照
油	下記参照
Santofex (酸化防止剤)	0.4
TNPP (酸化防止剤)	0.3
混合手順	
0 分：前素練り込み天然ゴム (177rpm, 45℃) を加える	
1 分：カーボンブラック、油、酸化防止剤を加える	

M 1～M 4 の前素練り込み天然ゴムサンプルを下記図13表に示すように様々な時間混合して、様々なマクロ分散レベルを得た。例えば、サンプルコード表13の M2D1は、前素練り込み天然ゴムM 2（上記、表11参照）を10分間、表12の成分と

混合して得た対照コントロールである。

表13 混合時間

乾燥NR素練り サンプルコード	前素練りVR	混合時間
M 1 D 4	M 1	4
M 1 D 3	M 1	6
M 1 D 4	M 1	8
M 1 D 1	M 1	10
M 2 D 4	M 2	4
M 2 D 3	M 2	6
M 2 D 4	M 2	8
M 2 D 1	M 2	10
M 3 D 4	M 3	4
M 3 D 3	M 3	6
M 3 D 2	M 3	8
M 3 D 1	M 3	10
M 4 D 4	M 4	4
M 4 D 3	M 4	6
M 4 D 4	M 4	8
M 4 D 1	M 4	10

3. 天然ゴム素練り対照サンプルの最終混合

配合物の性能評価のために、表13の乾燥素練り天然ゴムマスターバッチ対照サンプルに、表14に示す方法に従って追加の成分を加えた。

表14 最終混合時の追加成分

成 分	量
Azo 66 (酸化亜鉛)	4.0
Illystrene 5016 (ステアリン酸)	2.0
Santoflex 13 (酸化防止剤)	2.0
耐光性改善剤 (ワックス)	2.0
Wingstay 100 (酸化防止剤)	1.0
SanlocureNS (イオウ促進剤)	1.8
イオウ	1.0

混合物は通常の加硫技術により、完全に加硫されるまで、通常は10～30分間150℃で加硫した。この点に関し、上記表14に示す方法も含めて同一あるいは実質同一であるの最終混合方法により、全ての対照サンプルならびに下記の方法により調整された全ての本発明のエラストマー複合体サンプルを混合し、加硫し、そしてその特性と性能について試験した。

以下に示す表15～23には、対照サンプル1～443のゾル分子量 MW_{sol} とマクロ分散D(%)を示している。サンプルは使用されたカーボンブラックの種類によりグループ分けされている。表中、サンプルは使用されている天然ゴムと加えられたカーボンブラックならびに油毎にグループ分けされている。表見出しは、標準的な命名規約に従って記載した。即ち、例えば表15の見出し“N330/55phr/0”は55phr N330カーボンブラック、油無しを意味している。表の副見出しには使用した天然ゴムが示されている。具体的には、対照サンプル1～450は、標準的等級の天然ゴムRSS1, SMRCVならびにSMR10より製造されていることが分かる。これらの天然ゴムの技術記載は広く入手可能であり、例えばLippincott and Peto, Inc

(Akron, Ohio, USA) より出版されているRubber World MagazineのBlue Bookより入手できる。前素練り込みする前の天然ゴムの分子量 MW_{sol} (M1) および様々な程度の前素練り込みを行った後の分子量 (M2-M4) も表15～23に示した。

表 15

N330/65phr/0						
コード	RSSI			SMRCV		
	サンプル 番号	$MW_{0.01}$ (K)	D (%)	サンプル 番号	$MW_{0.01}$ (K)	D (%)
M 1		1200			971	
M 2		332			725	
M 3		664			596	
M 4		485			482	
M 1 D 1	1	465	4.24	17	426	4.35
M 1 D 2	2	571	3.70	18	467	3.39
M 1 D 3	3	706	4.73	19	466	4.86
M 1 D 4	4	770	4.52	20	535	4.75
M 2 D 1	5	445	3.60	21	380	2.44
M 2 D 2	6	490	2.63	22	393	3.71
M 2 D 3	7	512	3.63	23	433	4.30
M 2 D 4	8	581	3.93	24	498	5.81
M 3 D 1	9	373	1.33	25	342	3.73
M 3 D 2	10	402	2.50	26	358	4.35
M 3 D 3	11	407	2.93	27	371	5.55
M 3 D 4	12	452	3.35	28	408	5.01
M 4 D 1	13	511	3.63	29	311	3.66
M 4 D 2	14	337	3.40	30	325	5.31
M 4 D 3	15	562	5.09	31	344	5.91
M 4 D 4	16	332	5.23	32	369	5.37

表16

コード	Black Pearl 800/55phr/0					
	RSS1			SMRCV		
	サンプル 番号	M _{W,0.1} (K)	D (%)	サンプル 番号	M _{W,0.1} (K)	D (%)
M 1		1041			869	
M 2		786			662	
M 3		663			491	
M 4		527			420	
M 1 D 1	113	507	12.20	129	418	5.15
M 1 D 2	114	551	13.10	130	482	4.94
M 1 D 3	115	700	10.20	131	515	6.93
M 1 D 4	116	786	5.72	132	583	8.74
M 2 D 1	117	420	5.65	133	403	2.60
M 2 D 2	118	441	6.50	134	438	2.74
M 2 D 3	119	549	7.70	135	434	2.83
M 2 D 4	120	606	5.88	136	530	3.88
M 3 D 1	121	387	3.26	137	366	2.38
M 3 D 2	122	409	2.93	138	378	2.83
M 3 D 3	123	456	3.61	139	399	3.04
M 3 D 4	124	483	4.61	140	431	2.39
M 4 D 1	125	339	2.13	141	311	2.22
M 4 D 2	126	367	2.23	142	332	2.27
M 4 D 3	127	360	2.62	143	344	2.27
M 4 D 4	128	403	1.96	144	390	2.73

表17

コ ー ド	N 351/33phr/20phr		
	RSS1		
	サンプル 番号	M _W (K)	D (%)
M 1		1300	
M 2		803	
M 3		501	
M 1 D 1	401	854	2.08
M 1 D 2	402	969	3.41
M 1 D 3	403	1040	3.68
M 1 D 4	404	1130	4.91
M 2 D 1	405	648	1.15
M 2 D 2	406	668	2.10
M 2 D 3	407	676	2.38
M 2 D 4	408	721	4.70
M 3 D 1	409	532	1.10
M 3 D 2	410	537	2.17
M 3 D 3	411	535	2.45
M 3 D 4	412	558	4.00

表18A

Regal 250/35phr/0						
コード	RSS1			SMRCV		
	サンプル 番号	M _W , _{0.1} (K)	D (%)	サンプル 番号	M _W , _{0.1} (K)	D (%)
M 1		1332			1023	
M 2		896			748	
M 3		603			581	
M 4		403			504	
M 1 D 1	33	585	6.95	49	609	1.93
M 1 D 2	34	609	8.03	50	634	3.29
M 1 D 3	35	759	10.5	51	631	2.21
M 1 D 4	36	890	14.1	52	702	4.09
M 2 D 1	37	580	2.71	53	539	2.14
M 2 D 2	38	602	2.61	54	569	2.72
M 2 D 3	39	631	3.61	55	587	4.75
M 2 D 4	40	667	5.43	56	595	6.25
M 3 D 1	41	457	1.53	57	466	2.88
M 3 D 2	42	476	2.09	58	449	3.19
M 3 D 3	43	493	2.32	59	464	4.53
M 3 D 4	44	495	3.54	60	500	5.89
M 4 D 1	45	372	1.53	61	423	2.89
M 4 D 2	46	382	2.09	62	433	3.42
M 4 D 3	47	381	2.32	63	437	4.39
M 4 D 4	48	403	3.54	64	447	4.73

表1B B

Regal 250/65/0				Regal 250/75/0				Regal 250/65/10			
RSSI				RSSI				RSSI			
コード	出力 番号	MF _{out} (K)	D (%)	出力 番号	MF _{out} (K)	D (%)		出力 番号	MF _{out} (K)	D (%)	
M 1		1138			1138				1138		
M 2		901			901				901		
M 3		660			660				660		
M 4		483			483				483		
M 1 D 1	65	570	1.50	81	539	2.87		97	681	1.89	
M 1 D 2	66	622	3.25	82	624	4.50		98	702	2.69	
M 1 D 3	67	707	7.50	83	685	4.17		99	741	3.14	
M 1 D 4	68	788	4.77	84	763	14.35		100	822	5.24	
M 2 D 1	69	534	1.62	85	484	4.32		101	593	0.91	
M 2 D 2	70	548	4.19	86	512	2.96		102	572	3.48	
M 2 D 3	71	585	4.31	87	557	4.71		103	642	4.23	
M 2 D 4	72	621	6.21	88	605	1.85		104	664	5.35	
M 3 D 1	73	459	3.64	89	429	2.27		105	507	2.65	
M 3 D 2	74	469	5.79	90	446	2.68		106	544	2.96	
M 3 D 3	75	511	5.30	91	466	3.46		107	535	3.69	
M 3 D 4	76	541	9.13	92	491	3.22		108	624	3.27	
M 4 D 1	77	380	2.34	93	368	2.11		109	416	1.65	
M 4 D 2	78	392	2.86	94	372	3.13		110	413	3.18	
M 4 D 3	79	399	4.59	95	375	2.92		111	418	6.96	
M 4 D 4	80	395	4.57	96	388	2.92		112	441	6.46	

表19

N 326/55phr/0						
コード	RSS1			SMRCV		
	サンプル 番号	重量 (K)	D (%)	サンプル 番号	重量 (K)	D (%)
M 1		1200			1060	
M 2		1030			934	
M 3		724			777	
M 4		635			644	
M 1 D 1	145	550	3.49	161	644	1.15
M 1 D 2	146	636	3.54	162	661	1.32
M 1 D 3	147	650	5.89	163	697	1.35
M 1 D 4	148	724	4.79	164	732	2.01
M 2 D 1	149	517	3.16	165	590	1.50
M 2 D 2	150	572	2.41	166	621	1.56
M 2 D 3	151	613	3.11	167	641	2.22
M 2 D 4	152	696	4.37	168	676	2.31
M 3 D 1	153	489	2.78	169	551	1.22
M 3 D 2	154	521	1.93	170	550	1.62
M 3 D 3	155	504	3.14	171	583	2.06
M 3 D 4	156	538	2.31	172	578	2.68
M 4 D 1	157	415	1.74	173	497	1.96
M 4 D 2	158	447	2.17	174	495	2.22
M 4 D 3	159	466	3.13	175	505	2.99
M 4 D 4	160	469	2.93	176	526	3.37

表26

コード	N 110/55phr/C					
	RSS1			SMRCV		
	番号	MF ₅₀ (K)	D (%)	番号	MF ₅₀ (K)	D (%)
M 1		937			730	
M 2		764			653	
M 3		569			541	
M 4		449			463	
M 1 D 1	369	360	1.24	385	334	1.28
M 1 D 2	370	426	2.50	386	339	1.60
M 1 D 3	371	490	2.69	387	372	1.42
M 1 D 4	372	618	4.68	388	413	2.80
M 2 D 1	373	340	0.69	389	309	0.72
M 2 D 2	374	356	0.85	390	314	1.17
M 2 D 3	375	395	0.90	391	342	1.27
M 2 D 4	376	433	1.17	392	380	2.94
M 3 D 1	377	295	0.81	393	271	0.94
M 3 D 2	378	313	1.27	394	292	0.93
M 3 D 3	379	333	1.20	395	314	1.43
M 3 D 4	380	353	1.35	396	351	1.77
M 4 D 1	381	255	1.12	397	260	0.74
M 4 D 2	382	269	1.14	398	267	0.93
M 4 D 3	383	287	1.30	399	284	1.49
M 4 D 4	384	316	1.67	400	297	1.83

表21 (A)

コード	S 6740/55phr/0		
	RSS1		
	サンプル 番号	重量 (K)	D (%)
M1		1080	
M2		837	
M3		724	
M4		532	
M1D1	412	515	1.24
M1D2	413	556	1.32
M1D3	414	633	1.41
M1D4	415	732	1.43
M2D1	416	433	0.86
M2D2	417	451	0.90
M2D3	418	495	1.53
M2D4	419	542	2.15
M3D1	420	405	0.25
M3D2	421	418	0.50
M3D3	422	447	0.75
M3D4	423	469	0.73
M4D1	424	371	0.21
M4D2	425	387	0.43
M4D3	426	382	0.30
M4D4	427	396	0.56

表21 (B)

コード	S 6740/55phr/0		
	SMRCV		
	サンプル 番号	重量 (K)	D (%)
M1		873	
M2		754	
M3		574	
M4		444	
M1D1	428	433	0.25
M1D2	429	441	0.36
M1D3	430	467	0.34
M1D4	431	540	0.84
M2D1	432	399	0.35
M2D2	433	399	0.41
M2D3	434	422	0.62
M2D4	435	469	0.44
M3D1	436	340	0.44
M3D2	437	363	0.81
M3D3	438	377	0.89
M3D4	439	403	0.86
M4D1	440	363	0.65
M4D2	441	328	1.05
M4D3	442	342	1.52
M4D4	443	360	1.99

表22 (A)

コード	Regal 660/55phz/0								
	KSSC			SMRCV			SMR10		
	サフル 番号	MW _{max} (K)	D (%)	サフル 番号	MW _{max} (K)	D (%)	サフル 番号	MW _{max} (K)	D (%)
M 1		1110			836			746	
M 2		844			709			632	
M 3		609			584			492	
M 4		522			513			416	
M 1 D 1	177	674	8.35	193	564	1.87	209	501	9.54
M 1 D 2	178	792	7.89	194	611	2.50	210	572	6.68
M 1 D 3	179	891	8.53	195	708	3.08	211	631	7.37
M 1 D 4	180	676	7.46	196	671	2.31	212	594	7.18
M 2 D 1	181	593	8.56	197	520	5.23	213	433	2.82
M 2 D 2	182	602	3.89	198	558	4.85	214	433	4.57
M 2 D 3	183	697	6.40	199	603	2.88	215	585	3.92
M 2 D 4	184	669	5.71	200	541	4.25	216	550	5.68
M 3 D 1	185	473	2.03	201	486	2.79	217	395	2.13
M 3 D 2	186	506	1.66	202	482	2.76	218	393	1.93
M 3 D 3	187	562	1.94	203	504	3.54	219	443	2.49
M 3 D 4	188	559	4.33	204	526	2.41	220	449	1.90
M 4 D 1	189	401	2.18	205	415	3.16	221	335	1.49
M 4 D 2	190	426	1.72	206	418	2.92	222	345	1.71
M 4 D 3	191	466	1.48	207	446	2.80	223	363	1.78
M 4 D 4	192	449	3.57	208	465	3.13	224	374	2.35

表22 (B)

コード	Regal 660/45/0			Regal 660/65/0			Regal 660/65/13		
	RSSI			RSSI			RSSI		
	物加 番号	MW_{501} (K)	D (%)	物加 番号	MW_{501} (K)	D (%)	物加 番号	MW_{501} (K)	D (%)
M 1		1245			1245			1245	
M 2		876			876			876	
M 3		625			625			625	
M 4		482			482			482	
M 1 D 1	225	646	3.45	241	563	14.55	257	639	1.63
M 1 D 2	226	697	3.04	242	638	14.09	258	699	3.55
M 1 D 3	227	762	7.70	243	691	13.64	259	814	5.44
M 1 D 4	228	830	6.75	244	790	11.26	260	764	11.25
M 2 D 1	229	574	4.79	245	469	5.88	261	572	2.77
M 2 D 2	230	589	3.02	246	507	7.31	262	580	4.39
M 2 D 3	231	636	6.41	247	558	9.72	263	610	5.51
M 2 D 4	232	675	6.55	248	543	10.59	264	638	7.29
M 3 D 1	233	471	2.66	249	420	5.48	265	474	4.10
M 3 D 2	234	481	5.17	250	426	6.97	266	485	5.72
M 3 D 3	235	510	7.78	251	468	8.81	267	502	6.24
M 3 D 4	236	518	7.80	252	471	9.55	268	495	7.13
M 4 D 1	237	388	3.20	253	335	5.19	269	390	5.02
M 4 D 2	238	392	5.65	254	344	6.06	270	365	5.88
M 4 D 3	239	397	5.14	255	344	5.59	271	410	7.45
M 4 D 4	240	403	7.54	256	361	8.54	272	388	7.59

表23 (A)

コード	N234/55phr/C								
	RSS1			SMR5			SMR10		
	物加 番号	M ₅₀₁ (K)	D (%)	物加 番号	M ₅₀₁ (K)	D (%)	物加 番号	M ₅₀₁ (K)	D (%)
M1		1680			845			743	
M2		811			712			621	
M3		595			577			445	
M4		466			477			383	
M1D1	273	350	1.88	289	312	0.61	305	325	0.78
M1D2	274	476	3.40	290	317	0.64	306	363	1.66
M1D3	275	459	2.70	291	361	1.03	307	400	1.89
M1D4	276	665	2.70	292	419	1.56	308	459	1.73
M2D1	277	323	0.40	293	304	0.76	309	291	0.54
M2D2	278	371	0.78	294	306	0.72	310	321	1.24
M2D3	279	398	0.74	295	318	0.74	311	354	1.28
M2D4	280	464	1.42	296	357	1.30	312	363	1.39
M3D1	281	278	0.47	297	260	0.53	313	260	0.69
M3D2	282	304	0.83	298	272	0.65	314	263	0.48
M3D3	283	323	0.82	299	295	0.58	315	289	1.38
M3D4	284	360	1.06	300	302	1.14	316	303	0.78
M4D1	285	251	0.61	301	244	0.53	317	236	1.00
M4D2	286	286	0.51	302	253	0.81	318	239	0.77
M4D3	287	273	0.64	303	266	0.62	319	257	0.72
M4D4	288	262	0.53	304	296	0.88	320	268	1.30

表23 (B)

コード	N234/45/0			N234/65/0			N234/85/0		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	サカ 番号	MW ₅₀₀ (K)	D (%)	サカ 番号	MW ₅₀₀ (K)	D (%)	サカ 番号	MW ₅₀₀ (K)	D (%)
M1		1185			1185			1185	
M2		828			828			828	
M3		623			623			623	
M4		462			462			462	
M1D1	321	507	7.33	337	336	3.44	353	395	5.51
M1D2	322	598	8.15	338	458	5.09	354	478	7.68
M1D3	323	731	8.97	339	479	3.17	355	555	9.46
M1D4	324	772	12.02	340	706	9.90	356	637	8.39
M2D1	325	486	3.48	341	255	3.22	357	295	0.68
M2D2	326	479	5.44	342	288	3.34	358	352	1.23
M2D3	327	527	5.51	343	295	4.65	359	394	1.35
M2D4	328	566	7.70	344	393	5.45	360	449	2.37
M3D1	329	419	0.88	345	237	1.50	361	232	0.86
M3D2	330	423	1.24	346	252	1.78	362	236	1.14
M3D3	331	431	2.55	347	270	2.88	363	313	2.19
M3D4	332	458	4.03	348	304	3.92	364	340	2.61
M4D1	333	341	0.62	349	226	1.18	365	235	0.83
M4D2	334	338	1.13	350	214	1.81	366	273	0.99
M4D3	335	319	1.37	351	233	2.97	367	291	1.30
M4D4	336	354	2.96	352	258	3.83	368	307	2.41

好ましい実施態様の実施例

本発明のエラストマー複合体の追加の試料を製造した。具体的に述べると、本発明の一連の天然ゴムエラストマー複合体1〜32号を、前記実施例Aと概ね同じ

装置と手順を用いて製造した。これらエラストマー複合体は、下記表24に示す特性を有するマレーシア産の天然ゴムフィールドラテックスを含有させた。これら各エラストマー複合体には、さらに、図8に示す領域1、IIまたはIIIの形態学的特性（ストラクチャーと表面積）を有するカーボンブラックを含有させた。具体的に述べると、以下のカーボンブラック：Regal（登録商標）660、N234、N326、N110、Regal（登録商標）250、N330、Black Pearl（登録商標）800、Sterling（登録商標）6740およびN351を用いた。カーボンブラックの添加量は30～75 phrの範囲内であり、そしてニキステンダー油の添加量は0～20phrであった。エラストマー複合体試料1～32号の製造の詳細は以下の表25に示す。

上記のように、エラストマー複合体1～32号を製造するのに用いた装置および手順は、実施例Aの装置および手順と概ね同じであり、かつこれら複合体は表2に示すマスターバッチ配合物の添加剤を含有している。エラストマー複合体1～32号を製造するために使用される装置と手順を、以下にさらに詳細に述べる。

1. 装置

本発明の試料1～32号は、図1、4および7を参照して先に説明した本発明の装置と実質的に同じマスターバッチ製造装置を用いて製造した。スラリーノズルの出口（図7の項目167参照）の直径およびそのラング（図7の項目168参照）の長さは、試料1～32号の各々について表25に示してある。この装置の凝固ゴムゾーンは、混合ゾーンから吐出末端に向かって徐々に直径が大きくなる四つの区

分を備えている。これら4区分の各々の直径と軸方向の長さ（第一の区分は一部が混合ヘッド内にあり、一部はこれに対して密閉されたニキステンダー内にある）は表25に示してある。これら区分間には、軸方向に、短い整形された（faired）相互結合部があった。

2. カーボンブラックスラリーの製造

攪拌機を備えたカーボンブラックスラリートンク内で、多量のカーボンブラックを脱イオン水と混合した。その攪拌機はカーボンブラックのベレットを粉砕して粒製のカーボンブラックスラリーを生成した。各試料に対するカーボンブラックスラリーのカーボンブラックの濃度（重量％）は表25に示してある。操作中、

このスラリーは、初則分散を行うため、空気ダイヤフラムポンプによって連続的にグラインダーへポンプ輸送される。次に、このスラリーは、空気ダイヤフラムポンプを経由してコロイドミルに送られ、次にプログレッシングキャビティポンプ (progressing cavity pump) を通じてホモジナイザーへ、具体的に述べればMicrofluidizer Model M210 (Microfluidics International Corporationから入手可能) へ送られる。上記マイクロフリューダイザーは微細に粉碎されたスラリーを製造した。このマイクロフリューダイザーから混合ゾーンへ送られるスラリーの流量は、マイクロフリューダイザーの圧力によって設定したが、マイクロフリューダイザーは高圧の正吐出量ポンプ (high pressure positive displacement pump) として作動している。スラリーの流量は、Micromotion (登録商標) 質量流量計で監視した。カーボンブラックのスラリーがホモジナイザーに送られる圧力およびホモジナイザーの出力圧力 (圧力の数値はすべてpsigを表す) を各試料について表25に記載してある。カーボンブラックのスラリーは、ホモジナイザーからアキュムレーターへ送られ、混合ゾーンのスラリーノズルの末口でのスラリー圧の変動を減少させる。スラ

リーを混合ゾーンに送ったときのスラリーノズル末口の圧力と流量を各試料について表25に示してある。

3. ラテックスの送出

ラテックスを55ガロンの供給ドラムに充填した。このラテックスには老化防止剤のエマルジョンを添化してから上記充填を行った。亜リン酸トリスノニルフェニル (TNPP) およびSantoflex (登録商標) 134 (アルキルアクリルp-フェニレンジアミン混合物) からなる老化防止剤を、表25に示す量で添加した。これら老化防止剤は、各々、4重量部のオンイン酸カリウム/100重量部の老化防止剤を、エマルジョンのpHを約10に調節するための水酸化カリウムとともに使用し、40重量%のエマルジョンとして調節した。ニキステンダー油は、使用する場合、表25に示す量で添加した。ラテックスを、供給ドラムから凝同ゴム反応器の混合ゾーンへ移動させるのに蠕動ポンプを使用した。ラテックスの流量と速度は表25に示してある。ラテックス流は、Endress+Hauser質量流量計で自動的に測定した。カー

ボンブラックの所望の添加量は、ラテックスの送り量：カーボンブラックスラリーの送り量の比率を適正な比率に維持することによって得た。

4. カーボンブラックとラテックスの混合

カーボンブラックスラリーとラテックスは、ラテックスをカーボンブラックスラリー中に混入させることによって混合した。混入時、カーボンブラックは、ラテックス中に十分に混合させて混合物を凝固させた。柔らかで湿潤したスポンジ状“ワーム(worms)”の凝固ゴムが凝固ゴム反応器から放出された。

5. 脱水

凝固ゴム反応器から放出された湿潤クラムゴムの含水量は表25に示してある。湿潤クラムゴムは、脱水押し機(The French Oil M

ill Machinery Company；直径3.5インチ)で脱水した。この押し機で、湿潤クラムゴムを圧縮し、水を、クラムゴムから、押し機の長穴付きパンルを通じて絞り出した。最終のクラムゴムの水分を、本発明の各試料について表25に示してある。

5. 乾燥と冷却

脱水されたクラムゴムを第二の押し機中に落下させ、その押し機で再び圧縮して加熱した。そのクラムゴムが第二押し機のダイブレードを通じて押出されるときに水が気化した。製品の出口での温度と含水量は表25に示してある。乾燥した熟クラムゴムを、強制空気パイプレーティングコンベヤによって、約100°Fまで迅速に冷却した(約20秒間)。

表24 天然ゴムラテックスの特性

ラテックスのタイプ	起 源	添加剤	乾燥ゴム(%)	合計固形分(%)	灰分(%)	窒素ppm	揮発性脂肪酸
濃縮物	TITE Latex SDN, 3MD	0.95% NH ₃ ZnO, TMTD 0.1% IINS	60	62.0	0.15	0.29	0.023
フィールドンツックス	BRIV ² , 9/94	0.15% HNS ¹ 0.9% Ni ₂ ZnO, TMTD ¹	28.4	34.2	0.38	0.366	0.052

- a. RRIMはthe Rubber Research Institute of Malaysisを意味する。
- b. ZnO/TMTD：生物材料保存のために使用される。1：1混合物を一般に0.025%使用。
- c. HMS：中性硫酸ヒドロキシルアミン、ハニー粘度の安定剤。

表25 本発明の試料製造の詳細

本発明の 試料番号	Robotエラストマ・複合体			スラリーノズルの出口		マイクロフリニードライザ	
	ラテックスのタイプ	カーボンブラック タイプ	添加量(phr)	エキステンダー 添加量(phr)	直径 (in)	入口圧 (psi)	出口圧 (psi)
1	アイーブルドラテックス	N330	55	0	0.025	180	3000
2	アイーブルドラテックス	N330	55	0	0.035	300	3000
3	アイーブルドラテックス	N330	55	0	0.035	300	3000
4	アイーブルドラテックス	REGAL 250	65	0	0.025	160	3500
5	アイーブルドラテックス	REGAL 250	65	0	0.025	300	10000
6	アイーブルドラテックス	REGAL 250	75	0	0.025	200	13000
7	アイーブルドラテックス	REGAL 250	65	10	0.025	240	12000
8	アイーブルドラテックス	BLACK PEARL 300	55	0	0.025	200	4000
9	アイーブルドラテックス	N330	65	0	0.025	240	3000
10	アイーブルドラテックス	REGAL 690	55	0	0.025	-	-
11	アイーブルドラテックス	REGAL 690	45	0	0.025	200	12300
12	アイーブルドラテックス	REGAL 690	65	0	0.025	260	15000
13	アイーブルドラテックス	REGAL 690	65	10	0.025	260	12000
14	アイーブルドラテックス	N234	55	0	0.025	180	5500
15	アイーブルドラテックス	N234	55	0	0.025	-	-
16	アイーブルドラテックス	N234	55	0	0.025	-	-
17	アイーブルドラテックス	N234	55	0	0.025	-	-
18	アイーブルドラテックス	N234	45	0	0.025	200	14500
19	アイーブルドラテックス	N234	65	0	0.025	220	14500
20	アイーブルドラテックス	N234	65	0	0.025	300	13000
21	アイーブルドラテックス	N234	65	10	0.025	300	13000
22	アイーブルドラテックス	N234	65	0	0.025	120	14500
23	アイーブルドラテックス	N351	55	28	0.025	350	4500
24	アイーブルドラテックス	N234	55	0	0.025	250	12500
25	アイーブルドラテックス	N234	46	5	0.025	250	12000
26	アイーブルドラテックス	N234	58	5	0.025	250	11000
27	アイーブルドラテックス	N234	58	5	0.025	250	11000
28	アイーブルドラテックス	N234	68	5	0.025	250	11000
29	アイーブルドラテックス	N234	68	5	0.025	250	11000
30	アイーブルドラテックス	N234	49	5	0.025	-	-
31	アイーブルドラテックス	N234	54	5	0.025	-	-
32	アイーブルドラテックス	N234	63	5	0.025	-	-
33	アイーブルドラテックス	N234	65	5	0.025	-	-

表26 (続き)

本発明の 試料番号	緩型ゴム領域										0.5スラリーの 0.5濃度 (%w/L)
	第1区分		第2区分		第3区分		第4区分		第5区分		
	直径(in)	長さ(in)	直径(in)	長さ(in)	直径(in)	長さ(in)	直径(in)	長さ(in)			
1	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	15.2		
2	0.15	1.1	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.9		
3	0.15	1.1	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.9		
4	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	19.0		
5	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	21.0		
6	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	21.0		
7	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	21.0		
8	0.15	1.1	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	16.0		
9	0.15	1.1	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.9		
10	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.9		
11	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	15.2		
12	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	15.2		
13	0.15	1.1	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.9		
14	0.15	1.1	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.9		
15	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.7		
16	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.7		
17	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.6		
18	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.6		
19	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.6		
20	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.6		
21	0.15	1.1	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	11.8		
22	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	16.0		
23	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	14.7		
24	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	15.5		
25	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	15.5		
26	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.5		
27	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.5		
28	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.5		
29	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.5		
30	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.8		
31	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.8		
32	0.15	3.0	0.27	1.6	0.38	3.6	0.53	3.3	13.8		

表05 (続き)

本発明の 試験番号	スラリーノズル 出口の圧力 (psi)	スラリー流量 (lb/min)	混合ソリューション		ラテックス流量 (lbs/min)	ラテックス速度 (ft/sec)
			TPP(phr)	酸化防止剤 Santoflex(phr)		
1	1400	4.6	0.3	0.4	4.7	6.8
2	425	6.2	0.3	0.4	8.9	13.2
3	420	6.2	0.3	0.4	8.9	13.2
4	1500	4.8	0.3	0.4	8.7	9.7
5	1500	5.2	0.3	0.4	8.6	9.8
6	1575	5.2	0.3	0.4	8.9	8.5
7	1550	5.2	0.3	0.4	8.9	10.0
8	1800	4.2	0.3	0.4	4.9	7.1
9	800	4.2	0.3	0.4	4.0	5.8
10	-	4.0	0.3	0.4	3.5	5.2
11	1500	5.1	0.3	0.4	7.0	10.1
12	1300	4.2	0.3	0.4	4.6	6.7
13	1375	4.9	0.3	0.4	4.8	6.9
14	900	5.7	0.3	0.4	4.8	6.9
15	1400	5.7	0.3	0.4	5.4	7.8
16	1400	5.7	0.3	0.4	5.4	7.8
17	1400	5.7	0.3	0.4	5.4	7.8
18	1600	5.7	0.3	0.4	5.4	7.8
19	1650	5.7	0.3	0.4	5.5	8.4
20	1625	5.7	0.3	0.4	4.6	6.7
21	900	5.3	0.3	0.4	4.1	5.9
22	1550	5.1	0.3	0.4	4.1	5.9
23	1550	5.2	0.3	0.4	4.1	5.9
24	2270	5.1	0.3	0.4	4.1	5.9
25	2250	5.1	0.3	0.4	4.1	5.9
26	2270	5.1	0.3	0.4	4.0	6.2
27	2250	5.1	0.3	0.4	4.2	6.1
28	-	5.3	0.3	0.4	3.6	5.8
29	3350	5.3	0.3	0.4	3.6	5.8
30	2350	5.3	0.3	0.4	3.6	5.8
31	2350	5.3	0.3	0.4	3.6	5.8
32	2420	5.3	0.3	0.4	3.6	5.8

表25 (続き)

本発明の 試料番号	説 明		乾燥・冷却	
	初期クラムゴム含水量 (%)	最終クラムゴム含水量 (%)	生成物温度 (° F)	生成物水分 (%)
1	72.6	6.5	312	0.2
2	72.7	-	350	0.2
3	75.0	7.5	400	0.2
4	75.2	-	350	0.2
5	75.4	7.5	310	0.2
6	75.6	11.4	-	0.2
7	77.1	8.8	325	0.2
8	77.9	6.5	310	0.2
9	77.6	8.9	245	0.4
10	77.7	9.7	265	0.5
11	77.7	-	325	0.2
12	77.7	-	-	0.9
13	77.9	-	330	0.1
14	77.2	8.4	オーブン乾燥	-
15	77.2	10.9	オーブン乾燥	-
16	77.2	11.2	オーブン乾燥	-
17	78.0	15.0	370	0.4
18	82.0	3.6	325	0.3
19	82.5	9.4	345	0.5
20	85.5	9.5	350	0.2
21	85.1	9.1	260	0.3
22	68.1	6	330	0.3
23	75.1	-	380	0.3
24	77.4	-	390	0.3
25	77.6	-	400	0.3
26	76.1	-	410	0.4
27	76.4	-	420	0.4
28	78.1	-	400	1.0
29	77.2	-	400	0.3
30	72.3	-	420	0.3
31	73.3	-	400	0.3
32	74.1	-	400-450	0.2

試料2と3は、不利な工程条件下でのマクロ分散を測定するため、マイクロフリーダイザーの出口などの出口圧力がほぼゼロの状態で製造したことに留意すべきである。

得られたマスターバッチのカーボンブラックの優れた分散度を、マスターバッチのマクロ分散特性およびゾル部分の分子量 (MW_{sol}) によって示す。以下の表26は、本発明の試料1～32号の MW_{sol} とマクロ分散値ならびに各試料に用いたカーボンブラックとエクステンダー油（使用した場合）を示す。カーボンブラックの添加量とエクステンダー油の添加量は、表26ではphrの値である。

表26 本発明の試料のゾル分子量和未分散面積

本発明の 試料番号	CB／添加量／ ニキステンダー油	MW_{sol} (K)	D (%)
1	N33C/55/0	305	0.26
2	N33C/56/0	728	0.54
3	N33C/55/0	544	0.40
4	R25C/55/0	870	0.08
5	R25C/65/0	870	0.16
6	R25C/75/0	655	0.03
7	R25C/65/10	519	0.02
8	BP80C/53/0	394	0.14
9	N32C/55/0	666	0.20
10	R66C/53/0	673	0.12
11	R66C/45/0	733	0.05
12	R66C/65/0	563	0.04
13	R66C/65/10	607	0.02
14	N234/55/0	433	0.15
15	N234/55/0	1000	0.10
16	N234/55/0	500	0.15
17	N234/55/0	550	0.10
18	N234/45/0	495	0.17
19	N234/65/0	359	0.20
20	N234/65/10	350	0.11
21	N11C/55/0	612	0.17
22	N351/33/20	800	0.10
23	S674C/55/0	630	0.10
24	N234/48/0	569	0.05
25	N284/53/5	485	0.12
26	N234/58/5	447	0.12
27	N234/63/5	403	0.13
28	N234/68/5	378	0.16
29	N234/49/5	618	0.12
30	N234/54/5	482	0.16
31	N234/63/5	390	0.17
32	N234/65/5	325	0.20

カーボンブラック添加量が55phrの本発明の全試料、の試験結果を、乾燥混合法で製造した対応する一連の上記天然ゴム対照試料に対して、マクロ分散値と MW_{sol} 値を図9の片対数グラフに示す。各々55phrの添加量のカーボンブラックを含有する本発明の試料の少なくとも一つのデータ点を、カーボンブラックの添加量が55phrの全対照試料とともに図9に示す（33phrのN351カーボンブラックと20重量部のニキステンダー油を使用した対照試料401～412も図9

に示してある。）本発明の試料のマクロ分散が優れていることは、表26と図9から分かる。具体的に述べると、本発明の諸試料は、 MW_{sol} 値が 0.85×10^6 より大き

い場合でも、D (%) 値が一般に0.2%より低いが、一方、対照試料は、どんな MW_{50} 値の場合でも、このような優れたマクロ分散を全く達成していない。したがって、図9に示すデータは、新規のニラストマー複合体のマクロ分散特性が、広範囲の MW_{50} 値にわたって、従来知られている乾燥混合法で同等の成分を用いて達成できるマクロ分散特性より著しく優れていることを明確に示している。図9に示す各種データ点に用いた符号および続いて考察する図10～25は以下の一覧表で説明する。

図面の説明

図9 NRマスターバッチの分散特性と MW_{50}

★	対照試料	177～224
▲	対照試料	273～320
+	対照試料	145～176
△	対照試料	369～400
○	対照試料	33～64
×	対照試料	1～32
●	対照試料	113～144
◇	対照試料	412～443
◆	対照試料	401～412
■	本発明の諸試料	

図10 NRマスターバッチの分散特性と MW_{50}

(領域I)

★	対照試料	177～224
✱	本発明の試料10	
┆	対照試料	145～176
■	本発明の試料9	
○	対照試料	33～64
□	本発明の試料4	
×	対照試料	1～32
⊕	本発明の試料1	
●	対照試料	113～144
■	本発明の試料8	

図11 NRマスターバッチの分散特性と MW_{50}

(領域II)

▲	対照試料	273～320
■	本発明の試料14	
△	対照試料	369～400
二	本発明の試料21	

図12 NRマスターバッチの分散特性と MW_{50}

(領域III)

◆	対照試料	401～412
■	本発明の試料22	
◇	対照試料	412～443
□	本発明の試料23	

図13 NRマスターバッチの分散特性と MW_{50}

(N330カーボンブラック、55phr)

●	対照試料	1 ~ 32
■	本発明の試料	1 ~ 3

図14 NRマスターバッチの分散特性とMW₅₀₁
(REGAL 250カーボンブラック)

●	対照試料	33 ~ 64
■	本発明の試料	4
○	対照試料	65 ~ 80
□	本発明の試料	5
◇	対照試料	81 ~ 96
△	本発明の試料	6
◆	対照試料	97 ~ 112
▲	本発明の試料	7

図15 NRマスターバッチの分散特性とMW₅₀₁
(BLACK PEARL 800カーボンブラック、55phr)

●	対照試料	113 ~ 144
■	本発明の試料	8

図16 NRマスターバッチの分散特性とMW₅₀₁
(N326カーボンブラック、55phr)

●	対照試料	145 ~ 176
■	本発明の試料	9

図17 NRマスターバッチの分散特性とMW₅₀₁
(REGAL 660カーボンブラック)

●	対照試料	177～224
■	本発明の試料10	
○	対照試料	225～240
□	本発明の試料11	
◇	対照試料	241～256
△	本発明の試料12	
◆	対照試料	257～272
▲	本発明の試料13	

図18 NRマスターバッチの分散特性とMWs.1

(N234カーボンブラック)

●	対照試料	273～320
■	本発明の試料14～17	
○	対照試料	337～352
□	本発明の試料19	
◇	対照試料	321～336
△	本発明の試料18	
◆	対照試料	353～368
▲	本発明の試料20	

図19 NRマスターバッチの分散特性とMWs.1

(N110カーボンブラック、55phr)

●	対照試料	369～400
■	本発明の試料21	

図20 NRマスターバッチの分散特性とMWs.1

(N351カーボンブラック、33phr)

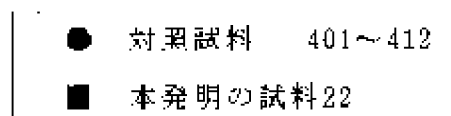


図21 NRマスターバッチの分散特性とMWs.1

(STERLING 6740カーボンブラック、55phr)

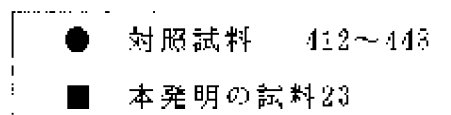


図22 亀裂生長速度に対するMWs.1の効果

(55phrの添加量でN234カーボンブラックを含有するNRコンパウンド)

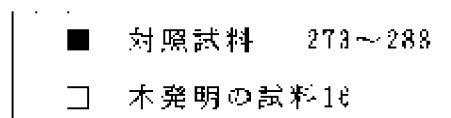


図23 亀裂生長速度に対するMWs.1の効果

(55phrの添加量でN328カーボンブラックを含有するNRコンパウンド)

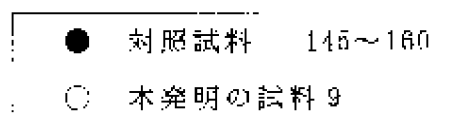


図24 亀裂生長速度に対するMWs.1の効果

(55phrの添加量でREGAL 660カーボンブラックを含有するNRコンパウンド)

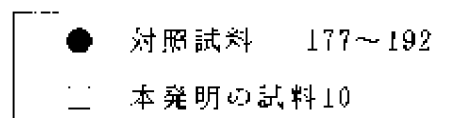


図25 各種の添加量でN234カーボンブラックを含有するNRコンパウンドの最大Tanδ [60℃におけるストレインスイープ (Strain Sweep)]

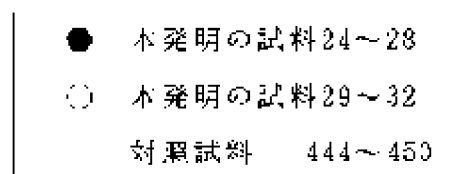


図30 2相（カーボンブラック／シリカ）凝集体を含有するNRマスターバッチのマクは分散特性と前記NRマスターバッチのゾル部分のMW

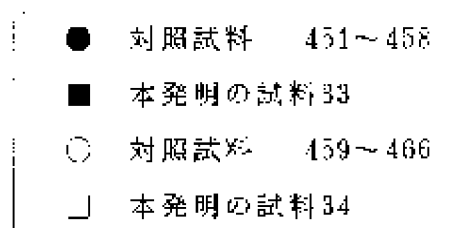


図31 カーボンブラックとシリカの混合物を含有するNRマスターバッチのマクは分散特性と前記NRマスターバッチのゾル部分のMW

●	対照試料	491～498
■	本発明の試料38	
○	対照試料	483～490
□	本発明の試料37	
○	対照試料	475～482
□	本発明の試料36	
●	対照試料	467～474
■	本発明の試料35	

図9に示す本発明のニラストマー複合体のマクロ分散性は、下記式で表される。

$MW_{s.o.}$ が 0.45×10^6 未満の場合、

$$D(\%) < 0.2\% \quad (1)$$

そして、 $0.45 \times 10^6 < MW_{s.o.} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log(D) < \log(0.2) - 2.0 \times [MW_{s.o.} - (0.45 \times 10^6)] \times 10^6 \quad (2)$$

上記式(1)のマクロ分散 $D(\%)$ が、10ミクロンより大きい欠陥が測定された未分散面積の百分率であることは上記考察から分かるであろう。0.2%に等しい $D(\%)$ は、天然ゴム乾燥マスターバッチに対する、領域I、IIおよびIIIのすべてのカーボンブラックの限界マクロ分散特性であることは図9から分かる。すなわち、上記式(1)に記載されているように、 $MW_{s.o.}$ を 0.45×10^6 未満まで低下させるのに十分混合した後でさえ、どんな $MW_{s.o.}$ の場合でも、乾燥素練りマスターバッチは、どれも0.2%のマクロ分散特性を達成しなかった。図9に示す乾燥マスターバッチの対照試料の $MW_{s.o.}$ が0.

$45 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ の場合、その分散特性は一層劣っているが、対照的に、 $MW_{s.o.}$ がこの範囲内にある本発明の試料は優れた分散特性を保持している。 $MW_{s.o.}$ が $0.45 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ である図9に示す好ましい実施態様は、どれも、好ましいマクロ分散の限界0.2%を超えない。そのことについては、図9（および以下に考察する他の図）においてX軸上にある（すなわち、 $D\%$ 値が0.1%）ことが示され

ている好ましい実施態様のデータ点は、0.1またはこれより優れた（すなわちさらに低い）D（％）値のマクは分散特性を有しているかもしれないと解すべきである。

領域Ⅰのカーボンブラックの試料

図8に示す領域Ⅰの形態学的特性（すなわちストラクチャーと表面積）を有するカーボンブラックを含有してなる本発明の試料、およびこのような領域Ⅰのカーボンブラックで製造した前記の対応する対照試料を、図10に示す片対数グラフで比較する。具体的に述べると、図10は、カーボンブラックのRegal（登録商標）660、N326、Regal（登録商標）250、N330およびBlack Pearl（登録商標）800を30phr～75phrの範囲内の添加量でかつヒキステンダー油を0phr～20phrの範囲内の添加量で含んでなる本発明の試料と対応する対照試料のマクロ分散値と $MW_{s,0.1}$ 値を示す。本発明の各試料のカーボンブラックの分散が優れていることは図10に示されており、これらの試料は、この開示内容によって、エラストマー複合体の好ましい実施態様を示している。本発明の試料はすべて図10の直線101の下方にあり有利であるが、一方、対照試料はすべて分散が劣っており直線101の上方にある。すなわち、図10に示す好ましい実施態様は、分散が最も困難な、領域Ⅰのカーボンブラックを含有していても、すべて、D（％）値が0.3％未満である。最も好ましい実施態様はすべて、 $MW_{s,0.1}$ 値が 0.7×10^6 を超えて有利な場合でも、D（％

）値は0.2％を超えない。図10に示すデータは、領域Ⅰのカーボンブラックを含有しかつ $MW_{s,0.1}$ 値が広範囲にわたっていて、ここに開示されている新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、従来の乾燥素練り混合法によって同等の成分を用いて得られるものより有意に優れていることを明確に示している。図10に示す本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

$MW_{s,0.1}$ が 0.7×10^6 未満の場合、

$$D(\%) < 1.0\% \quad (3)$$

そして、 $0.7 \times 10^6 < MW_{s,0.1} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log D < \log(1.0) - 2.5 \times [MW_{s,0.1} - (0.7 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (4)$$

D (%) は、10ミクロンより大きい欠陥が測定された未分散面積の百分率であり、1%が、本発明による天然ゴムマスターバッチに対する、領域Iのすべてのカーボンブラックの限界マクロ分散特性であることが分かるであろう。すなわち、乾燥索練りマスターバッチはどれも、上記式(3)で示されているように、 $MW_{s,0.1}$ が 0.7×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんな $MW_{s,0.1}$ の場合でも、1.0%およびこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。図10に示す乾燥マスターバッチ対照試料の $MW_{s,0.1}$ が $0.7 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ の場合、その分散特性はさらに劣っている。対照的に、 $MW_{s,0.1}$ が上記範囲内にある本発明の試料は優れた分散特性を保持している。図1に示す、 $MW_{s,0.1}$ が $0.7 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ である好ましい実施態様は、マクロ分散が、好ましいマクロ分散の限界0.2%より十分に小さい。領域Iのカーボンブラックを含有している本発明のニラストマー複合体が、これまでに達成されることがない、マクロ分散特性と $MW_{s,0.1}$ のバランスを保っていることが分かるであろう。

領域IIのカーボンブラックの試料

図8に示す領域IIの形態学的特性（ストラクチャーと表面積）を有するカーボンブラックを含有する本発明の試料、およびかような領域IIのカーボンブラックで製造された、上記の対応する対照試料を図11に示す片対数グラフで比較する。具体的に述べると、図11は、カーボンブラックの N234 と N110 を 40phr \sim 70phr の範囲の添加量でおよびエキステンダー油を 0 phr \sim 10phr の範囲内の添加量で含有する本発明の試料と対応する対照試料のマクロ分散値と $MW_{s,0.1}$ 値を示す。本発明の全試料のカーボンブラックの分散が優れていることは図11に示されており、これらの試料は、この開示内容によって、ニラストマー複合体の好ましい実施態様を示している。本発明の試料は、図11において直線111の下方にあり有利であるが、対照試料はすべて分散が劣り、直線111の上方にある。事実、図11に示す、領域IIのカーボンブラックを含有する好ましい実施態様は、D (%) 値が0.3%より小さい。最も好ましい実施態様は、どんな $MW_{s,0.1}$ 値の場合でも、D (%) 値は0.2%を超えない。図11に示すデータは、領域IIのカーボンブラックを含有しかつ $MW_{s,0.1}$ 値が広範囲にわたっているここで開示された新規なニラストマー複

体のマクロ分散特性が、従来の乾燥混合法で同等の成分を用いて達成可能であった分散特性より有意に優れていることを明確に示している。

図11に示す本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

$MW_{s.o.}$ が 0.35×10^6 未満の場合、

$$D(\%) < 0.3\% \quad (5)$$

そして、 $0.35 \times 10^6 < MW_{s.o.} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log D < \log(0.3) + 2.8 \times [MW_{s.o.} - (0.35 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (6)$$

0.30%のD(%)が、本発明の天然ゴムマスターバッチに対する、領域IIのすべてのカーボンブラックの限界マクロ分散特性であり、

そして 0.35×10^6 が限界 $MW_{s.o.}$ 値であることが分かるであろう。すなわち、乾燥マスターバッチはどれも、上記式(5)で示されているように、 $MW_{s.o.}$ が 0.35×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合を行った後でさえ、どんな $MW_{s.o.}$ の場合でも、0.30%またはこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。図11に示す乾燥マスターバッチの対照試料の $MW_{s.o.}$ が $0.35 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ の場合、その分散特性は一層劣っている。対照的に、上記範囲内の $MW_{s.o.}$ を有する本発明の試料は優れた分散特性を保持している。 $MW_{s.o.}$ が $0.35 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ である図11に示す好ましい実施態様は、マクロ分散が、好ましいマクロ分散の限界の0.2%より一分に低い。領域IIのカーボンブラックを含有する本発明のエラストマー複合体が、これまで達成されたことがない、マクロ分散特性と $MW_{s.o.}$ のバランスを保っていることが分かる。

領域IIのカーボンブラックの試料

図8に示す領域IIの形態学的特性（すなわちストラクチャーと表面積）を有するカーボンブラックを含有する本発明の試料、およびかような領域IIのカーボンブラックで製造された上記の対応する対照試料を、図12に示す片対数グラフで比較する。具体的に述べると、図12は、カーボンブラックのN351およびSterling 6740を30phr～70phrの範囲内の添加量でおよびエキстенダー油を0phr～20phrの範囲内の添加量で含有する本発明の試料と対応する対照試料のマクロ分散値と $MW_{s.o.}$ 値を示す。本発明の全試料のカーボンブラックの分散が優れているこ

とは図12に示されており、これらの試料は、この開示内容によって、エラストマー複合体の好ましい実施態様を示している。本発明の試料はすべて、図12において直線121の下方にあり有利であるが、一方、対照試料はすべて、分散が劣っており、直線121の上方にある。事実、図12に示す、領域IIIのカー

ボンブラックを含有する好ましい実施態様は、 $MW_{s.o.}$ 値が有利に 0.3×10^6 を超えても、そして 0.7×10^6 であってさえ、 D (%) 値が 0.1% 以下である。図12に示すデータは、領域IIIのカーボンブラックを含有しかつ $MW_{s.o.}$ 値が広範囲にわたっている、ここで開示された新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、従来の乾燥混合法で同等の成分を用いて達成可能であった分散特性より有意に優れていることを明確に示している。図12に示す本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

$MW_{s.o.}$ が 0.35×10^6 未満の場合、

$$D(\%) < 0.1\% \quad (7)$$

そして、 $0.30 \times 10^6 < MW_{s.o.} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log D < \log(0.1) + 2.0 \times [MW_{s.o.} - (0.30 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (8)$$

0.1% の D (%) が、本発明の天然ゴムマスターバッチに対する、領域IIIのすべてのカーボンブラックの限界マクロ分散特性であり、そして 0.3×10^6 が限界 $MW_{s.o.}$ 値であることが分かるであろう。すなわち、上記乾燥マスターバッチはどれも、上記式(7)で示されているように、 $MW_{s.o.}$ が 0.35×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合を行った後でさえ、どんな $MW_{s.o.}$ の場合でも、 0.1% のマクロ分散特性を達成しなかった。図12に示す乾燥マスターバッチの対照試料の $MW_{s.o.}$ が $0.30 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ の場合、その分散特性は一層劣っている。対照的に、 $MW_{s.o.}$ が上記範囲内にある本発明の試料は優れた分散特性を保持している。図12に示す、 $MW_{s.o.}$ が $0.30 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ である好ましい実施態様は、マクロ分散が好ましいマクロ分散の限界 0.2% より十分に低く、事実、 D (%) 値は 0.1% 以下である。領域IIIのカーボンブラックを含有する本発明のエラストマー複合体が、これまでに達成されることがない、マクロ分散特性と $MW_{s.o.}$ のバランスを保っていることが分かる。

追加試料の比較

本発明の諸試料のマクロ分散値を、先に考察した図8～12のように、それぞれ試料の $MW_{s.o.}$ 値の関数として、図13～21の片対数グラフで示す。一層具体的に述べると、図13～21において、特定のカーボンブラックを含有する上記本発明の全試料（特に指示されている場合には特定のカーボンブラックの添加量の試料に限定されている）を、対応する対照試料とともに一つの片対数グラフに示してある（各図に入っている本発明の試料および対照試料の参照番号を示す前記一覧表参照）。こうして、図13は、カーボンブラックN330を55phr含有する上記本発明の試料と対照の試料の分散特性と $MW_{s.o.}$ を示す。図13に示すデータは、カーボンブラックN330を含有しかつ $MW_{s.o.}$ 値が広範囲にわたっている本発明の新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、その対照試料より有意に優れていることを明確に示している。図13に示す、カーボンブラックN330を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散は、下記式で表される。

$MW_{s.o.} < 0.6 \times 10^6$ の場合、

$$D(\%) < 1\% \quad (9)$$

そして、 $0.6 \times 10^6 < MW_{s.o.} < 1.1 \times 10^6$ の場合

$$\log(D) < \log(1) - 2.5 \times [MW_{s.o.} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (10)$$

上記乾燥索練りマスターバッチはどれも、 $MW_{s.o.}$ が 0.6×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんな $MW_{s.o.}$ の場合でも、1.0%のマクロ分散特性を達成しなかった（上記式9参照）。カーボンブラックN330を55phr含有する対照試料であつて $MW_{s.o.}$ が $0.6 \times 10^6 \sim 1.1 \times 10^6$ に維持された試料は、D(%)値が一層高く、例えば未分散面積が4%を超えていた。

図14は、カーボンブラックREGAL 250を含有する、上記の本発明

の試料と対照試料の分散特性と $MW_{s.o.}$ を示す。図14に示す選択された本発明の試料と対照の試料は、上記のようにエキステンダー油を含有させた。図14に示すデータは、カーボンブラックREGAL 250を含有しかつ $MW_{s.o.}$ 値が広範囲にわたっている本発明の新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、その対照試料より有意に優れていることを明確に示している。図14に示す、カーボンブラックREGAL

250を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

$MW_{s.e.} < 0.6 \times 10^6$ の場合、

$$D(\%) < 1\% \quad (9)$$

そして、 $0.6 \times 10^6 < MW_{s.e.} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log(D) < \log(1) - 2.5 \times [MW_{s.e.} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (10)$$

上記対照試料はどれも、 $MW_{s.e.}$ が 0.6×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんな $MW_{s.e.}$ の場合でも、1.0%またはこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。対照的に、カーボンブラックRegal 250を含有しかつ $MW_{s.e.}$ が 0.6×10^6 を超える本発明のエラストマー複合体は、0.2%未満の $D(\%)$ のような優れたマクロ分散値を保持している。図14に示す、カーボンブラックREGAL 250を含有する本発明の試料と対照の試料のコンパウンド特性と性能の特性を、下記の表27に示す。本発明の4号試料は、0.92cm/百万サイクルに過ぎないその非常に低い亀裂生長速度で示されているように、亀裂生長に対して特別に優れた抵抗性を有していることが分かる。事実、この本発明の試料は、対応する対照試料よりはるかに優れている。このことは、先に考察したように、この本発明の試料の $MW_{s.e.}$ およびカーボンブラックのマクロ分散が一層良好であることに大きく起因していると考えられる。

表27 カーボンブラックREGAL 250を55phrの添加量で含有する
NRコンパウンドのコンパウンド特性

試料番号	ムーニー粘度 ML(1+1) @ 100°C	硬度	E100 (psi)	E300 (psi)	引張り強さ (psi)	EB (%)
対照33	60.63	55.35	181.25	999.82	4090.24	675.0
対照34	73.88	57.80	235.14	1293.88	3978.24	595.0
対照35	81.49	58.86	242.60	1265.26	4103.41	613.0
対照36	84.04	59.85	244.23	1215.87	3960.32	614.0
対照37	57.38	56.75	218.70	1259.99	4119.85	502.0
対照38	60.10	57.05	216.75	1206.60	4023.65	525.0
対照39	56.28	57.25	225.44	1242.28	4134.06	621.0
対照40	77.40	59.10	255.15	1330.87	4059.31	597.0
対照41	44.40	58.25	216.00	1214.73	4038.68	618.0
対照42	47.96	56.50	214.53	1202.93	3944.05	613.0
対照43	49.64	57.05	221.26	1223.07	4018.24	611.0
対照44	50.10	56.50	216.50	1145.90	4058.33	638.0
対照45	36.82	52.90	177.47	832.86	3790.56	533.0
対照46	38.23	54.50	198.53	1111.04	3660.56	622.0
対照47	35.35	54.60	199.03	1110.00	3671.49	505.0
対照48	40.58	56.50	204.52	1132.94	3961.06	632.0
本発明4	71.97	57.00	218.18	1230.30	4030.30	611.0

試料番号	弾性反発	亀裂発生速度 (cm/10万サイクル)	摩耗減量 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
対照33	64.50	2.60	0.191	0.167	0.091
対照34	64.58	1.83	0.182	0.155	0.083
対照35	63.75	2.39	0.192	0.150	0.091
対照36	63.30	1.42	0.180	0.162	0.091
対照37	64.65	3.60	0.168	0.176	0.100
対照38	63.45	2.99	0.163	0.184	0.099
対照39	63.90	2.17	0.186	0.170	0.092
対照40	62.30	1.69	0.182	0.175	0.093
対照41	64.20	2.84	0.190	0.189	0.102
対照42	64.20	3.24	0.182	0.168	0.103
対照43	64.50	3.92	0.177	0.183	0.101
対照44	63.90	3.50	0.179	0.185	0.104
対照45	63.80	3.86	0.199	0.197	0.104
対照46	64.30	3.94	0.191	0.184	0.107
対照47	64.35	3.81	0.192		0.106
対照48	63.65	3.48	0.180	0.182	0.110
本発明4	64.70	0.92	0.190	0.143	0.096

図15は、カーボンブラックBLACK PEARL 800を55phrの添加量で含有している前記の本発明の試料と対照の試料の分散特性とMWs.を示す。図15に示すデータは、カーボンブラックBlack Pearl 800

を含有する本発明の新規なエラストマー複合体のマクロ分散特性が、その対照試料より有意に優れていることを明確に示している。図15に示す、カーボンブラックBlack Pearl 800を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下

記式で表される。

$MW_{s.o.l} < 0.65 \times 10^6$ の場合、

$$D(\%) < 1.5\% \quad (11)$$

そして、 $0.65 \times 10^6 < MW_{s.o.l} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log(D) < \log(1.5) - 2.5 \times [MW_{s.o.l} - (0.65 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (12)$$

上記対照試料はどれも、 $MW_{s.o.l}$ が 0.65×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんな $MW_{s.o.l}$ の場合でも、1.0%またはこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。対照的に、カーボンブラックBlack Pearl 800を含有しかつ $MW_{s.o.l}$ が 0.65×10^6 を超えるヘ癸町のエラストマー複合体は、0.2%より小さい $D(\%)$ のような優れたマクロ分散を保持している。図15に示す、カーボンブラックBlack Pearl 800を含有する本発明の試料と対照の試料のコンパウンド特性と性能特性を下記表28に示す。本発明の試料8号は、0.27cm/百万サイクルに過ぎないその非常に低い亀裂生長速度で示されているように、亀裂生長に対する特別に優れた抵抗性を有していることが分かる。事実、本発明の試料は対応する対照試料よりはるかに優れている。このことは、先に考察したように、本発明の試料の $MW_{s.o.l}$ およびカーボンブラックのマクロ分散が一層良好であることに大きく起因していると考えられる。

表28 カーボンブラックBlack Pearl 800を55phrの添加量で含有するNRコンパウンドのコンパウンド特性

試料番号	ムーニー粘度 ML(1+4) @ 100℃	硬度	E100 (psi)	E300 (psi)	引張り強さ (psi)	EB (%)
対照 113	110.5	66.4	345.0	1333.0	3878.0	598
対照 114	109.0	67.3	367.0	1427.0	4033.0	606
対照 115	106.4	67.2	363.0	1311.0	3896.0	610
対照 116	105.7	69.0	322.0	1202.0	3856.0	626
対照 117	110.6	67.1	316.0	1400.0	4180.0	616
対照 118	118.9	67.1	310.0	1395.0	3967.0	607
対照 119	111.9	67.7	309.0	1323.0	4149.0	634
対照 120	110.6	67.8	373.0	1138.0	4199.0	653
対照 121	114.7	66.3	287.0	1262.0	4329.0	687
対照 122	110.6	65.8	288.0	1223.0	4217.0	659
対照 123	115.0	67.5	280.0	1282.0	4071.0	624
対照 124	110.5	66.5	309.0	1333.0	4166.0	823
対照 125	113.4	65.4	281.0	1274.0	3978.0	631
対照 126	101.4	66.8	280.0	1722.0	4206.0	656
対照 127	105.5	66.4	262.0	1150.0	4167.0	670
対照 128	110.7	66.8	292.0	1301.0	4209.0	643
本発明8	131.3	62.5	227.0	1291.0	3418.0	532

試料番号	弾性反発	亀裂発生速度 (cm/百万サイクル)	摩耗減量 (g)	Tan δ @ 0℃	Tan δ @ 60℃
対照 113	44.7	3.14	0.148	0.281	0.184
対照 114	46.0	2.72	0.125	0.274	0.185
対照 115	47.0	2.54	0.163	0.233	0.171
対照 116	46.6	2.41	0.194	0.244	0.163
対照 117	40.9	4.65	0.086	0.327	0.214
対照 118	41.8	2.30	0.112	0.335	0.225
対照 119	41.7	4.33	0.091	0.321	0.216
対照 120	42.1	3.89	0.095	0.331	0.207
対照 121	39.2	3.38	0.075	0.312	0.256
対照 122	38.7	4.58	0.108	0.344	0.236
対照 123	40.2	4.79	0.103	0.329	0.232
対照 124	41.7	3.78	0.102	0.321	0.209
対照 125	38.9	3.40	0.076	0.352	0.248
対照 126	38.1	5.57	0.070	0.355	0.241
対照 127	38.2	4.79	0.073	0.346	0.254
対照 128	39.4	3.40	0.113	0.357	0.23
本発明8	44.5	0.27	0.130	0.297	0.199

図16は、カーボンブラック N326を55phrの添加量で含有する上記の本発明の試料と対照の試料の分散特性と MW_{50} を示す。図16に示すデータは、カーボンブラック N326を含有する本発明の所収な

エラストマー複合体のマクロ分散特性がその対照試料より有意に優れていることを明確に示している。図16に示す、カーボンブラック N326を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

$MW_{s,el} < 0.7 \times 10^6$ の場合、

$$D(\%) < 1\% \quad (13)$$

そして、 $0.7 \times 10^6 < MW_{s,el} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log(D) < \log(1) - 2.5 \times [MW_{s,el} - (0.7 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (14)$$

上記対照試料はどれも、 $MW_{s,el}$ が 0.7×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんな $MW_{s,el}$ の場合でも、1.0%またはこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。対照的に、カーボンブラック N326 を含有しかつ $MW_{s,el}$ が 0.7×10^6 を超える本発明のエラストマー複合体は、0.2%を超えない $D(\%)$ のような優れたマクロ分散を保持している。図16に示す、カーボンブラック N326 を含有する本発明の試料および対照の試料のコンパウンド特性と性能特性を、以下の表29に示す。本発明の試料9号は、 $0.77\text{cm}/\text{百万サイクル}$ に過ぎないその非常に低い亀裂生長速度によって示されているように、亀裂生長に対する特別に優れた抵抗性を有していることが分かる。事実、本発明の試料はその対応する対照試料よりなるかに優れている。このことは、さきに考察したように、本発明の試料の、層良好な $MW_{s,el}$ とカーボンブラックのマクロ分散に大きく起因していると考えられる。

表29 カーボンブラック N326 を 55phr の添加量で含有する NR コンパウンドのコンパウンド特性

試料番号	ムーニー粘度 ML(1+4) @ 100°C	硬度	E100 (psi)	E300 (psi)	引張り強さ (psi)	FR (%)
対照 145	64.6	60.5	289	1713	3921	548
対照 146	88.2	62.4	340	1802	4094	553
対照 147	91.7	63.3	391	1917	3991	528
対照 148	96.8	64.3	326	1664	4045	572
対照 149	52.1	61.5	310	1763	4029	552
対照 150	67.7	62.6	326	1855	4055	551
対照 151	76.5	60.6	287	1641	4015	545
対照 152	79.4	63.6	329	1720	3980	559
対照 153	57.2	60.1	282	1623	3968	579
対照 154	57.2	62.8	351	1889	3879	525
対照 155	57.3	62.2	323	1703	3975	556
対照 156	60.1	61.9	310	1667	3918	564
対照 157	45.1	61.2	328	1748	3768	533
対照 158	50.1	60.6	315	1740	3817	546
対照 159	53.2	61.3	306	1675	3886	563
対照 160	50.5	62.6	331	1752	3884	549
本発明9	77.8	60.9	277	1563	4167	593

試料番号	弾性反発	亀裂生長速度 (cm/百万サイクル)	摩耗減量 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
対照 145	57.8	2.84	0.0952	0.220	0.129
対照 146	58.1	2.52	0.0887	0.217	0.126
対照 147	57.6	2.03	0.0946	0.205	0.123
対照 148	56.3	1.63	0.0927	0.221	0.129
対照 149	57.2	3.39	0.0827	0.234	0.142
対照 150	56.8	2.77	0.0866	0.234	0.150
対照 151	56.6	2.61	0.0933	0.241	0.149
対照 152	54.5	2.79	0.0857	0.243	0.155
対照 153	55.4	3.12	0.0911	0.258	0.170
対照 154	56.0	3.35	0.0858	0.241	0.147
対照 155	55.4	3.68	0.0811	0.254	0.152
対照 156	54.9	3.55	0.0906	0.261	0.159
対照 157	55.5	3.02	0.0931	0.254	0.143
対照 158	55.4	3.31	0.0914	0.249	0.150
対照 159	54.9	3.23	0.0933	0.240	0.153
対照 160	55.2	3.19	0.0942	0.246	0.163
本発明9	58.1	0.77	0.0939	0.225	0.136

図17は、カーボンブラックREGAL 660を含有する上記本発明の試料および対照試料の分散特性とMWs_{0.1}を示す。図17に示す、選択された本発明の試料と対照試料には上記のようなエキステンダー油を

含有させた。図17に示すデータは、カーボンブラックREGAL 660を含有しかつMWs_{0.1}値が広範囲にわたっている本発明の新規のニラストマー複合体のマクロ分散特性がその対照試料より有意に優れていることを明確に示している。図17に示す、

カーボンブラックREGAL 660を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

$MW_{s,el} < 0.6 \times 10^6$ の場合、

$$D(\%) < 1\% \quad (15)$$

そして、 $0.6 \times 10^6 < MW_{s,el} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log(D) < \log(1) - 2.5 \times [MW_{s,el} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (16)$$

上記対照試料はどれも、 $MW_{s,el}$ が 0.6×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんな $MW_{s,el}$ の場合でも、1.0%またはこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。対照的に、カーボンブラックRegal 660を含有しかつ $MW_{s,el}$ が 0.6×10^6 を超える本発明のエラストマー複合体は、0.2%より小さい $D(\%)$ のような優れたマクロ分散を保持している。図17に示す、カーボンブラックRegal 660を含有する本発明の試料10号および各種の対照試料のコンパウンド特性および性能特性を以下の表30に示す。本発明の試料10号は、0.69cm/100万サイクルに過ぎないその非常に低い亀裂生長速度によって示されているように、亀裂生長に対する特別に優れた抵抗性を有していることが分かる。事実、この本発明の試料はその対応する対照試料よりはるかに優れている。このことは、先に考察したように本発明の試料の一種良好な $MW_{s,el}$ およびカーボンブラックのマクロ分散に大きく起因していると考えられる。

表30 カーボンブラックREGAL 660を55phrの添加量で含有する
NRコンパウンドのコンパウンド特性

試料番号	ムーニー粘度 ML(1+2) @ 100℃	硬度	E100 (psi)	E300 (psi)	引張り強さ (psi)	EB (%)
対照 177		61.0	213	942		702
対照 178	87.6	63.2	232	943	4002	694
対照 179	87.1	64.9	285	1134	4016	644
対照 180	85.6	64.0	271	1139	4058	618
対照 181	80.1	61.0	206	945	4098	631
対照 182	93.4	59.0	192	835	3924	739
対照 183	89.0	61.0	215	920	4134	698
対照 184	83.4	62.4	223	936	4236	694
対照 185	70.1	60.0	178	734	3768	717
対照 186	69.8	60.3	196	920	4051	666
対照 187	76.7	63.5	166	856	4157	720
対照 188	72.1	62.0	191	883	4182	704
対照 189	54.3	61.2	222	1079	4240	674
対照 190	55.7	61.1	193	942	4125	692
対照 191		65.0				
対照 192	61.1	60.4	191	902	4189	710
本発明10	88.1	62.9	249	1202	4202	634

試料番号	弾性反発	亀裂生長速度 (cm/百万サイクル)	摩耗減量 (g)	Tan δ @ 0℃	Tan δ @ 60℃
対照 177	54.8				0.131
対照 178	56.6	2.34	0.1649	0.194	0.129
対照 179	53.7	2.78	0.1620	0.200	0.140
対照 180	52.9	2.98	0.1385	0.220	0.153
対照 181	51.0	3.41	0.1189	0.267	0.185
対照 182	49.9	3.11	0.1076	0.270	0.194
対照 183	50.1	3.15	0.1086	0.264	0.192
対照 184	48.0	3.11	0.1035	0.284	0.208
対照 185	47.5	4.59	0.0937	0.306	0.209
対照 186	48.5	4.06	0.1008	0.295	0.211
対照 187	47.7	3.53	0.1011	0.297	0.193
対照 188	47.8	3.79	0.0985	0.285	0.207
対照 189	47.5	3.71	0.0957	0.306	0.203
対照 190	46.8	4.14	0.0932	0.300	0.200
対照 191	47.4				0.226
対照 192	46.5	4.78	0.0897	0.301	0.226
本発明10	48.2	0.09	0.0942	0.271	0.178

図18は、カーボンブラック N 234を含有する上記の本発明の試料および対照試料の分散特性とMW₅₀₁を示す。図18に示す選択された本発明の試料と対照の試料には、上記のようにエキステンダー油を

含有させた。図18に示すデータは、カーボンブラック N 234を含有しかつMW₅₀₁値が高範囲にわたっている本発明の新規のニラストマー複合体のマクロ分散特性がその対照試料より有意に優れていることを明確に示している。図18に示す、カー

ボンブラックN234を含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は下記式で表される。

$MW_{501} < 0.35 \times 10^6$ の場合、

$$D(\%) < 0.3\% \quad (17)$$

そして、 $0.35 \times 10^6 < MW_{501} < 1.1 \times 10^6$ の場合、

$$\log(D) < \log(0.3) - 2.8 \times [MW_{501} - (0.35 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (18)$$

上記対照試料はどれも、 MW_{501} が 0.35×10^6 未満に低下するよう十分に乾燥混合した後でさえ、どんな MW_{501} の場合でも、0.3% またはこれより優れたマクロ分散特性を達成しなかった。対照的に、カーボンブラックN234を含有しかつ MW_{501} が 0.35×10^6 を超える本発明のエラストマー複合体は、 $D(\%)$ が 0.3% 未満かまたは 0.2 未満のような優れたマクロ分散を保持している。図18に示す、カーボンブラックN234を含有する本発明の試料14号および各種の対照試料のコンパウンド特性と性能特性を以下の表31に示す。本発明の試料14号は、2.08cm/百万サイクルに過ぎないその亀裂生長速度値によって示されているように、亀裂生長に対する優れた抵抗性を有していることが分かる。

表31 カーボンブラックN234を55phrの添加量で含有するNRコンパウンドのコンパウンド特性

試料番号	ムーニー粘度 ML(1+4) @ 100°C	硬度	E 100 (psi)	E 300 (psi)	引張り強さ (psi)	EB (%)
対照 273	94.5	68.0	366	2077	3718	511
対照 274	121.6	69.6	464	2239	3925	501
対照 275	121.4	72.5	564	2545	3994	472
対照 276	132.2	71.9	511	2259	3964	520
対照 277	79.6	68.5	468	2453	3857	469
対照 278	96.3	70.0	531	2439	3874	469
対照 279	108.6	69.0	406	2131	3863	532
対照 280	120.3	71.5	476	2273	3852	502
対照 281	76.4	69.7	550	2723	4027	451
対照 282	89.8	69.8	553	2574	3896	465
対照 283	93.6	69.6	506	2416	3867	475
対照 284	106.7	71.8	526	2384	3788	484
対照 285	73.3	69.3	529	2586	3831	444
対照 286	79.2	69.5	531	2574	3850	456
対照 287	77.8	70.7	544	2486	3834	461
対照 288	82.8	71.2	485	2295	3799	499
本発明14	82.6	71.5	500	2440	3493	531

試料番号	弾性反発	亀裂生長速度 (cm/百万サイクル)	摩耗減量 (g)	Tan δ @ 0 °C	Tan δ @ 60 °C
対照 273	45.9	2.14	0.3563	0.285	0.183
対照 274	47.2	1.84	0.3583	0.274	0.173
対照 275	46.1	1.73	0.3538	0.284	0.172
対照 276	46.9	1.21	0.3620	0.270	0.173
対照 277	47.1	2.22	0.3628	0.305	0.173
対照 278	48.8	2.40	0.0634	0.299	0.196
対照 279	45.4	2.00	0.3680	0.306	0.196
対照 280	44.2	1.81	0.0646	0.298	0.198
対照 281	46.3	3.10	0.3508	0.293	0.174
対照 282	46.5	2.33	0.3537	0.307	0.182
対照 283	46.4	2.41	0.0594	0.309	0.186
対照 284	44.2	1.99	0.0579	0.304	0.190
対照 285	47.0	2.99	0.0554	0.295	0.178
対照 286	45.6	2.85	0.0551	0.294	0.172
対照 287	46.4	2.93	0.0569	0.305	0.187
対照 288	44.0	2.39	0.0647	0.316	0.198
本発明14	45.1	2.08	0.0638	0.310	0.198

図19は、添加量55phrの前述のN110カーボンブラックを含有する、本発明及び対照試料の分散性及びMWs_{0.1}を示している。図19に示されたデータは、N110カーボンブラックを含有する本発明の新

規なエラストマー複合体のマクロ分散性が、MWs_{0.1}値の広範な範囲にわたって、対照試料のそれと比べて有意に優れていることを明確に示している。N110カーボンブラックを含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散性は、図19に

示されたように、下記式で説明される：

$$D(\%) < 0.5\% \quad (19)$$

($MW_{501} < 0.35 \times 10^6$ の場合)：及び

$$\log(D) < \log(0.5) + 2.5 \times [MW_{501} - (0.6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (20)$$

($0.35 \times 10^6 < MW_{501} < 1.1 \times 10^6$ の場合)である。対照試料は、いかなる MW_{501} でも、例えば 0.35×10^6 以下の MW_{501} に低下するのに十分なだけ乾燥混合した後であっても、0.5%のマクロ分散性は達成されなかった。対照的に、N110カーボンブラックを含有し、かつ 0.35×10^6 以上の MW_{501} を有する、本発明のエラストマー複合体は、0.2%未満のD(%)のような、優れたマクロ分散を有する。

図20は、添加量33phrの前述のN351カーボンブラックを含有する、本発明の試料22及び対照試料の分散性及び MW_{501} を示している。図20に示されたデータは、N351カーボンブラックを含有する本発明の新規なエラストマー複合体のマクロ分散性が、 MW_{501} 値の広範な範囲にわたって、対照試料のそれに比べて、有意に優れていることを明確に示している。N351カーボンブラックを含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は、図20に示されたように、下記式で説明される：

$$D(\%) < 0.3\% \quad (21)$$

($MW_{501} < 0.55 \times 10^6$ の場合)：及び

$$\log(D) < \log(0.3) + 2.0 \times [MW_{501} - (0.55 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (22)$$

($0.55 \times 10^6 < MW_{501} < 1.1 \times 10^6$ の場合)である。対照試料は、いかなる MW_{501} でも、例えば 0.35×10^6 以下の MW_{501} に低下するのに

十分なだけ乾燥混合した後であっても、1.0%のマクロ分散量が達成されなかった。対照的に、N351カーボンブラックを含有し、かつ 0.35×10^6 以上の MW_{501} を有する、本発明のエラストマー複合体は、D(%) 0.2%未満のような、優れたマクロ分散を有する。

図21は、添加量55phrの前述のSTERLING（登録商標）6740カーボンブラックを含有する、本発明の試料No. 23及び対照試料の分散性及び MW_{501} を示している。図21に示されたデータは、STERLING（登録商標）6740カーボンブラックを含有する

本発明の新規エラストマー複合体のマクロ分散性が、 MW_{501} 値の広範な範囲にわたって、対照試料のそれに比べて、有意に優れていることを明確に示している。STERLING（登録商標）6740カーボンブラックを含有する本発明のエラストマー複合体のマクロ分散性は、図21に示されたように、下記式で説明される：

$$D(\%) < 0.1\% \quad (23)$$

（ $MW_{501} < 0.3 \times 10^6$ の場合）：及び

$$\log(D) < \log(0.1) + 2.0 \times [MW_{501} - (0.3 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (24)$$

（ $0.3 \times 10^6 < MW_{501} < 1.1 \times 10^6$ の場合）である。対照試料は、いかなる MW_{501} でも、例えば 0.3×10^6 以下の MW_{501} に低下するのに充分なだけ乾燥混合した後であっても、0.1%のマクロ分散性は達成されなかった。対照的に、STERLING（登録商標）6740カーボンブラックを含有し、かつ 0.3×10^6 以上の MW_{501} を有する、本発明のエラストマー複合体は、 $D(\%)$ 0.2%未満、更には0.1%未満でさえあるような、優れたマクロ分散を有する。図21に示されたSTERLING（登録商標）6740カーボンブラックを含有する、本発明の試料No. 23及び対照試料の化合物の特性及び性能特性を、下記表32に示した。本発明の試料No. 23は、その亀裂生長速度値が、わずか0.91cm／ミリオンサイクルであることによって示されるように、亀裂生長

に対する良好な抵抗性を有することが認められる。実際には、本発明の試料は、対応する対照試料よりも、非常に優れている。これは、前述のように、本発明の試料中のカーボンブラックのより良い MW_{501} 及びマクロ分散に大きく起因すると考えられる。

表32 55phrの添加量での、STERLING（登録商標）6740カーボンブラックを含有するNR化合物の化合物特性

試料 No.	ムーニ、粘度 ML(1+1) @ 100°C	硬度	E100 (psi)	E300 (psi)	引張り強さ (psi)	EB (%)
対照412	75.50	65.1	467.0	2308.0	3519	451
対照413	85.70	65.7	469.0	2314.0	3655	479
対照414	92.70	67.7	462.0	2243.0	3613	472
対照415	99.60	66.9	492.0	2260.0	3572	477
対照416	74.50	65.8	521.0	2408.0	3584	445
対照417	78.20	67.1	502.0	2372.0	3445	436
対照418	82.00	66.0	534.0	2418.0	3604	453
対照419	86.10	67.8	540.0	2330.0	3620	475
対照420	66.70	66.0	515.0	2332.0	3468	444
対照421	76.30	67.8	438.0	2310.0	3375	440
対照422	78.30	65.8	548.6	2440.0	3549	442
対照423	82.10	66.5	487.0	2219.0	3452	466
対照424	64.80	66.5	541.0	2248.0	3397	445
対照425	67.50	66.5	524.0	2374.0	3474	445
対照426	70.30	66.9	546.0	2351.0	3428	446
対照427	71.00	66.1	554.0	2340.0	3322	435
本発明23	110.50	64.8	453.6	2241.0	3324	443

試料 No.	弾性反発	亀裂生長速度 (cm/million cycles)	磨耗減量 (g)	Tan δ @ 0°C	Tan δ @ 60°C
対照412	59.8	5.04	0.127	0.202	0.107
対照413	60.0	3.83	0.128	0.203	0.108
対照414	59.3	3.96	0.126	0.203	0.114
対照415	58.8	4.56	0.12	0.217	0.118
対照416	60.3	5.67	0.117	0.183	0.094
対照417	60.0	4.67	0.112	0.202	0.104
対照418	59.3	4.23	0.125	0.204	0.105
対照419	57.5	3.32	0.122	0.213	0.117
対照420	60.0	4.23	0.131	0.204	0.099
対照421	58.8	3.84	0.127	0.206	0.105
対照422	59.8	3.93	0.126	0.210	0.106
対照423	56.8	3.85	0.12	0.213	0.117
対照424	58.3	4.54	0.131	0.200	0.104
対照425	58.8	3.65	0.129	0.207	0.100
対照426	58.0	3.97	0.134	0.211	0.110
対照427	56.9	3.25	0.126	0.217	0.115
本発明23	57.3	0.91	0.1642	0.204	0.124

追加実施例：加硫された試料

前述の選択された本発明の試料及び対応する対照試料の両方を含む、多くのマスターバッチ試料を、加硫しかつ試験した。特に、試

料は、前記表8のステージIIに従って、表9の配合を用いて混合し、最終化合物を生成した。その後各々の最終化合物は、実質的に完全な加硫が達成されるまで、標準的手法を用い、約150°Cで、型の中で加硫した。この加硫された試料の性

能特性は、前述の測定法に従って、すなわちASTM D3629-94による回転屈曲試験機を用いて、各々の亀裂生長速度を測定することによって、決定した。亀裂生長を測定するために使用した回転屈曲試験機は、市販のものであり、かつ周知である。例えば、1995年の国際ゴム会議議事録（the Proceedings of the International Rubber Conference）（神戸、日本）文書No. 27A-6（p. 472-475）において議論されている。これらの化合物は、100℃及び屈曲角45°で試験した。一般に当業者は、このような化合物における亀裂生長速度が、天然ゴムの分子量及びカーボンブラックの分散性によって、すなわち、該化合物の MW_{50} 及びD（%）値によって影響されることを認めている。より高い MW_{50} 及びより低いD（%）は、低下した亀裂生長速度に良く相関している。本発明の試料No. 9, 10及び16に関する亀裂生長速度及び他の情報は、下記表33に示した。対応する対照試料に関する該当する試験の結果は、カーボンブラックの選択によってグループ分けし、下記表34に示した。更に、本発明の試料No. 24～32及び対応する対照試料について、 $\tan \delta_{\max @ 60^\circ \text{C}}$ を測定した。本発明の試料に関する $\tan \delta_{\max @ 60^\circ \text{C}}$ 値を、下記表35に示した。対照試料の該当する試験の結果は、下記表36に示した。

表36に示された対照試料No. 444～450は、RSS1天然ゴムを用いる対照試料コードM201について、先に示した方法に従って製造した。全ては、5 phrのニキステンダー油と共に、表36に示した添加量（phr）のカーボンブラックN234を使用した。

表33 本発明の試料の亀裂生長速度

本発明試料 No.	CB/添加量/油	MW_{50} (K)	CCR (cm/million cycles)
9	N328/55/0	666	0.77
10	R660/55/0	678	0.69
16	N234/55/0	500	0.83

表34 対照試料の亀裂生長速度

コード	N234/55phr/0		RSS1
	試料番号	HW _{25%} (K)	CGR (cm/million cycles)
M 1 D 1	273	588	2.14
M 1 D 2	274	669	1.84
M 1 D 3	275	759	1.70
M 1 D 4	276	896	1.21
M 2 D 1	277	580	2.22
M 2 D 2	278	602	2.40
M 2 D 3	279	631	2.00
M 2 D 4	280	667	1.81
M 3 D 1	281	457	3.10
M 3 D 2	282	476	2.33
M 3 D 3	283	493	2.41
M 3 D 4	284	405	1.99
M 4 D 1	285	372	2.99
M 4 D 2	286	382	2.85
M 4 D 3	287	381	2.93
M 4 D 4	288	403	2.39

表34 対照試料の亀裂生長速度（続き）

コード	N 325/55phr/ 0		
	試料番号	MM ₅₀ (K)	RSS1 CGR (cm/million cycles)
M 1 D 1	145	550	2.84
M 1 D 2	146	636	2.52
M 1 D 3	147	650	2.03
M 1 D 4	148	724	1.63
M 2 D 1	149	517	3.39
M 2 D 2	150	572	2.77
M 2 D 3	151	613	2.61
M 2 D 4	152	696	2.79
M 3 D 1	153	489	3.12
M 3 D 2	154	521	3.35
M 3 D 3	155	504	3.63
M 3 D 4	156	538	3.55
M 4 D 1	157	415	3.02
M 4 D 2	158	447	3.81
M 4 D 3	159	466	3.23
M 4 D 4	160	469	3.19

表34 対照試料の亀裂生長速度（続き）

コード	Regal660/55phr/0		RSS1
	試料番号	MW _g (K)	CCR (cm/million cycles)
M 1 D 1	177	674	
M 1 D 2	178	702	2.34
M 1 D 3	179	891	2.78
M 1 D 4	180	876	2.98
M 2 D 1	181	598	3.41
M 2 D 2	182	802	3.11
M 2 D 3	183	897	3.15
M 2 D 4	184	859	2.11
M 3 D 1	185	478	4.59
M 3 D 2	186	506	4.06
M 3 D 3	187	562	3.53
M 3 D 4	188	559	2.79
M 4 D 1	189	401	3.71
M 4 D 2	190	426	4.14
M 4 D 3	191	466	
M 4 D 4	192	449	4.78

表35 本発明の試料の60℃でのTan δ

本発明の試料 No.	N234 添加量/油(phr)	MW _{max} (K)	Max. Tan δ @60℃
24	48/5	569	0.169
25	53/5	485	0.173
26	58/5	447	0.191
27	63/5	403	0.219
28	68/5	378	0.227
29	49/5	618	0.159
30	54/5	482	0.171
31	63/5	390	0.228
32	65/5	325	0.224

表36 対照試料の60℃でのTan δ

試料 No.	MW (K)	D (%)	N234添加量/油(phr)	Max. Tan δ (@60℃)
444	428	0.25	37/5	0.154
445	409	0.37	42/5	0.170
446	379	0.42	46/5	0.179
447	361	0.58	51/5	0.195
448	366	0.27	53/5	0.212
449	290	0.39	58/5	0.215
450	296	0.64	60/5	0.245

表33及び34の比較から、本発明の試料により、対照試料と比べて、有利に低い亀裂生長が達成されたことが認められた。低い亀裂生長速度は、良好な耐久性、及びタイヤ用途などを含む非常に多くの用途に関連した特性に関連している。更に、表35及び36を比較することで、本発明の試料により、より良いTan δ, max値、すなわち

対照試料の値よりも低い値が達成されることを認めることができる。従って、低

い転がり抵抗に応じて低いヒステリシスが要求される、例えばタイヤ用途などを
含む、非常に多くの製品用途のために、本発明の試料により改善された性能が達
成される。

本発明のエラストマー複合体の有利な性能特性は、図22に図示された、N234カ
ーボンブラックを含有する本発明の試料No. 16の亀裂生長速度、及び対応する対
照試料、No. 273～288の試験結果によって例証される。特に図22は、対照試料に
関する $MW_{s,0.1}$ 及び亀裂生長速度の間の相関、更には本発明のエラストマー複合体
における優れたマクロ分散の有利な影響を明確に示している。図22～24及び表33

36に示された $MW_{s,0.1}$ 値が、加硫前のマスターバッチ材料に関するものであるこ
とは理解されなければならない。加硫された材料の分子量は、未加硫のマスター
バッチの $MW_{s,0.1}$ 値に良く相関すると理解される。 $MW_{s,0.1}$ が約 $0.25 \times 10^6 \sim 0.6 \times 10^6$
の範囲である対照試料の亀裂生長速度は、 $MW_{s,0.1}$ に対する直線の相関関係によく
一致していることが認められる。対照的に、 $MW_{s,0.1}$ が 0.5×10^6 である本発明の試
料No. 16は、対応するいずれの対照試料よりも、本発明の試料がより良いマクロ
分散D(%)であるために、有意に良好な（すなわち、低下した）亀裂生長速度
を有する。これは更に、図23に示された同様のことによって確認され、ここでは
N326カーボンブラックを含有する本発明の試料No. 9の亀裂生長速度が、対応
するあらゆる対照試料No. 145～160よりも、有意に低く、かつその相関直線より
もかなり低いことが認められる。同様に図24においても、本発明の試料No. 10の
優れたマクロ分散が、対応する対照試料No. 177～192によって確立された亀裂生
長速度及び $MW_{s,0.1}$ の相関直線のはるかに下方に位置する、亀裂生長速度の結果に
ついて認められる。図25において、本発明の試料No. 24～28及び本発明の試料No.
29

～32について、最大Tan δ は、対応する対照試料No. 444～450よりも、より良く、
すなわち低く、図示される。

本発明のエラストマー複合体に関する前述の優れた亀裂生長の結果は、単に疲
勞特性の利点を示すのみではなく、優れた引裂及び切削り（cut and chip）の抵
抗性のような、破壊特性における利点も指摘している。本発明のエラストマー複

合体に対する前述の優れたヒステリシスの結果は、単に自動車タイヤの用途での低い転がり抵抗（及び対応する高い燃費）を示すのみではなく、発熱減少のような、性能特性に関する有利な改善点も指摘している。これらの優れた特性、疲労及び引裂抵抗性、低いヒステリシス、少ない発熱などのうちのひとつ以上が、本発明のエラストマー複合体を、タイヤ用途のような商業的用途、及び工業用ゴム製品における使用に良く適したものにしている。タイヤ用途に関して、本発明の様々な好ましい実施態様が、特に下記のような使用に良く適している：タイヤトレッド、特にラジアル及びバイアストラックタイヤ、オフロード（“ORT”）タイヤ、飛行機用タイヤなどのためのトレッド；サブトレッド；ワイヤスキム；サイドウォール；更生タイヤ用のクッションゴム；並びに、類似のタイヤ用途である。本発明の様々な好ましい実施態様によって達成された優れた性能特性は、改善されたタイヤの耐久性、トレッド寿命及びケーシング寿命、自動車のより良い燃費及び他の利点を提供する。工業用ゴム製品に関しては、本発明の様々な好ましい実施態様が、特に下記のような使用に、特に良く適している：エンジンマウント、ハイドロマウント、橋梁支承及び地震免振装置、タンクトラック又はトレッド、採鉱ベルト及び類似の製品用途である。本発明の様々な実施態様によって達成された優れた性能特性は、このような製品用途に関して、改善された疲労寿命、耐久性及び他の利点を提供する。

図26～29は、一般に図8に対応している、カーボンブラックの形態、ストラクチャー（DBPA）及び表面積（CTAB）を図示している。図26のカーボンブラックの形態領域261は、現在OTRタイヤトレッド用途のために商品化に使用されているカーボンブラックを含んでいる。矢印262は、領域261が、本発明に従って、有利に拡張され得る方向を示している。切削り抵抗、亀裂生長抵抗及び引裂抵抗のような性能特性は、一般に向きのついた矢印262対照の方向に改善すると理解されるが、しかし従来は、天然ゴムの分子量の減少、及び／又はこのような大きい表面積、ローストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる貧弱なマクロ分散に起因した、これら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。本発明のエラストマー複合体は、それらの優れたマクロ分散及び MW_{50} の点で、著しく

改善されたOTRトレッド材料を達成するために、向きのついた矢印262で示されたような、このようなローストラクチャー、大きい表面積のカーボンブラックを使用することができる。

同様に、図27のカーボンブラックの形態領域271は、トラック及びバス（T/B）のタイヤトレッド用途のために、現在商品化に使用されているカーボンブラックを含む。矢印272は、領域271が、本発明に従って、有利に拡張され得る方向を示している。耐磨耗性のような性能特性は、一般に向きのついた矢印272対象の方向に改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子量の減少、及び／又はこのような大きい表面積のカーボンブラックの使用から生じる貧弱なマクロ分散に起因した、これら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。本発明のエラストマー複合体は、それらの優れたマクロ分散及びMW_{0.1}の点で、改善されたT/Bトレッド材料を達成するために、向きのついた矢印272で示されたような、このような大きい表面積のカーボンブラックを使用することがで

きる。

同じく図28のカーボンブラックの形態領域281及び283は、各々、トレッドベース及び乗用者車（PC）用タイヤトレッド用途のために、現在商品化に使用されているカーボンブラックを示している。向きのついた矢印282及び284は、各々、領域281及び283が、本発明に従って、有利に拡張され得る方向を示している。発熱性（HBU）及び転がり抵抗のような性能特性は、一般に向きのついた矢印282対象の方向でトレッドベースを改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子量の減少、及び／又はこのような大きい表面積、低ストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる、貧弱なマクロ分散に起因したこれら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。同様に、転がり抵抗のような性能特性は、

一般に向きのついた矢印284対象の方向でPCトレッドを改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子量の減少、及び／又はこのような大きい表面積、低ストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる貧弱なマクロ分散に起因した、これら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。本発明のエラストマー複合体は、それらの優れたマクロ分散及びこのようなエラストマー複合

体中の任意の高分子保存剤の点で、改善されたトレッドベース及びPCトレッドを達成するために、各々、矢印282及び284で示されたような、大きい表面積、低ストラクチャーのカーボンブラックを使用することができる。

同様に、図29のカーボンブラックの形態領域291、293及び294は、各々、サイドウォール、エベックス及びスチールベルトタイヤの用途のために、現在商品化に使用されているカーボンブラックを示している。向きのついた矢印292及び295は、各々、領域291及び294が、本発明に従って、有利に拡張され得る方向を示している。

発熱性（HBU）及び疲労寿命のような性能特性は、向きのついた矢印292対象の方向でサイドウォールを改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子量の減少、及び／又はこのような低ストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる、貧弱なマクロ分散に起因したこれら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。同様に、発熱性、加工及びワイヤ接着のような性能特性は、一般に向きのついた矢印295対象の方向でスチールベルトエラストマー材料を改善すると理解されるが、しかし従来は、該ゴムの分子量の減少、及び／又はこのような大きい表面積、低ストラクチャーのカーボンブラックの使用から生じる貧弱なマクロ分散に起因した、これら及び他の特性の低下の代償であると理解されていた。本発明のエラストマー複合体は、優れたマクロ分散及びこのようなエラストマー複合体中の任意の高分子保存剤の点で、改善されたサイドウォール及びスチールベルトゴム材料を達成するために、各々、矢印292及び295で示されたような、大きい表面積及び／又は低ストラクチャーのカーボンブラックを使用することができる。

追加の実施例：他の充填剤を含有する好ましい実施態様及び対照試料

本発明のある好ましい実施態様に従うエラストマー複合体の別の試料、及びそれらに対応する対照試料を製造した。これらの第一の群は、先にシリコーン処理したカーボンブラックと称された型の、多相凝集（multiphase aggregate）充填剤を用いた。

特に、発明の試料No. 33～34は、Cabot Corporation（ピレリカ、マサチューセ

ッツ州)から市販されている、ECOBLOCK(登録商標)シリコーン処理したカーボンプラックを使用した。このようなECOBLOCK(登録商標)充填剤は、カーボンプラックN234に類似した、形態学的特性、すなわちストラクチャー及び表面積を有する。試料

No.33は、45phr ECOBLOCK(登録商標)充填剤を使用し、かつエクステンダー油は使用しなかった。試料No.34は、68phr ECOBLOCK(登録商標)充填剤を使用し、かつエクステンダー油は使用しなかった。天然ゴム並びにカーボンプラック及びシリカ充填剤の配合物を含有する、本発明のエラストマー複合体に関する、様々な製品用途のための典型的な充填剤及びエクステンダー油の使用については、表37に示した。表37において示された組成物中のシリカ充填剤の使用は、典型的にはカーボンプラック充填剤の同様の量で置き換えられるであろうことが理解されなければならない。

表37 タイヤ用途のための典型的NR配合物

用 途	カーボンブラック型	カーボンブラック添加量	油添加量	シリカ添加量
トラックノバス トレッド	N110, N115, N121, N134, N220, N299	40-60phr	0-23phr	0-10phr
OTR トレッド	N110, N115, N220, N231	45-55phr	5-13phr	5-20phr
スチール ベルト	N328	50-75phr	0-5phr	0-20phr
トラックノバス トレッドベース	N330, N550	40-60phr	0-23phr	
カーカス プライ	N328, N330, N550	40-60phr	5-33phr	
サイドウォール	N330, N351, N550	30-60phr	5-33phr	
エベックス	N328, N330, N351	50-90phr	0-23phr	
LR PC トレッド	N234, N299, N339, N343, N347, N351	40-60phr	0-33phr	

試料の第二の群は、シリカ及びカーボンブラックの配合物又は混

合物を使用した。カーボンブラック及びシリカ充填剤の配合物を使用する本発明の実施態様において、これらが、少なくとも約60：40の重量比で使用されることが一般に好ましい。すなわち、このマスターバッチ中での該エラストマーの良好な凝固を達成し、かつシリカの再凝集を減少又は阻止するためには、カーボンブラックは、該充填剤を少なくとも約60重量%含むことが好ましい。特に、No. 35～38の実施例においては、表40に示されたように、カーボンブラックは、PPG Industries（ピッツバーグ、ペンシルバニア州、米国）から入手可能な、表面積BETが $150\text{m}^2/\text{g}$ 、表面積DBPAが $190\text{mils}/100\text{g}$ 、pH 7 及び主要な粒度が 19nm である、特定の SiO_2 充填剤HiSil（登録商標）233と共に使用される。

本発明の試料の全て、すなわち、追加の本発明の試料No. 33～38は、前述の本発明の試料No. 1～32において使用された方法及び装置に従って、製造した。本

発明の試料No. 33から38の各々において使用された方法及び装置の詳細は、下記表38に示した。試料No. 33～38において使用されたフィールドラテックス（field latex）又は濃縮物は、場合によって、前記表24に示したものと類似している。表38のデータは、前述の本発明の試料No. 1～32に関して表25において提供されたものと対応していると理解される。表38に列記されたカーボンブラック充填剤“CRX2000”とは、前述のECOBLOCK（登録商標）シリコーン処理したカーボンブラックのことである。

表38 本発明試料の製造の詳細

本発明の 試料No.	Cabot エラス、マ、液、粉末										CBスラリー (%w)
	ラテックスの組成	カーボンブラック				1-S11 210 添加量 (phr)	1-S11 210 添加量 (phr)	スラリーノズル末口			
		成分	重量 (phr)	直径 (in)	長さ (in)			径 (in)	長さ (in)		
33	フィーランドアタックス	45	LP2000	0	0	0	0.023	0.5	14.5		
34	フィーランドアタックス	58	QEX2000	0	0	0	0.020	0.5	14.5		
35	フィーランドアタックス	43	N220	10	5	5	0.025	0.6	13.9		
36	フィーランドアタックス	41	N234	9	0	0	0.023	2.5	13.5		
37	フィーランドアタックス	31	N234	20	0	0	0.023	0.5	14.0		
38	ラテックス凝縮物	29	SEALING 6740	20	0	0	0.023	0.5	15.5		
本発明の 試料No.	混合ゴム組成										
	第1区分				第2区分				第4区分		
	直径 (in)	長さ (in)	直径 (in)	長さ (in)	直径 (in)	長さ (in)	直径 (in)	長さ (in)	直径 (in)	長さ (in)	
33	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	4.53	3.2			
34	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	4.53	3.2			
35	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	4.53	3.2			
36	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	4.53	3.2			
37	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	4.53	3.2			
38	0.19	3.0	0.27	1.6	0.38	2.3	4.53	3.2			
本発明の 試料No.	混合ゾーン										
	スラリー流量		凝止防止剤		ラテックス凝縮		ラテックス		マイタワリニューダイザー		
	(lb/min)	(ft/sec)	INPT (phr)	Sealoflex (phr)	(lb/sec)	(ft/sec)	入口圧 (psi)	出口圧 (psi)	入口圧 (psi)	出口圧 (psi)	
33	6.2	110	0.3	0.4	Field	7.4	10.7	17000			
34	6.2	110	0.3	0.4	Field	5.8	8.3	17000			
35	5.2	580	0.3	0.4	Field	4.9	7.1	14500			
36	5.0	578	0.3	0.4	Field	4.3	6.2	10300			
37	4.8	550	0.3	0.4	Field	4.1	5.9	9500			
38	5.1	580	0.3	0.4	Cond	4.2	6.2	9500			
本発明の 試料No.	乾燥・冷却										
	スラリーノズル末口圧 (psi)		乾燥・冷却		乾燥・冷却		乾燥・冷却		乾燥・冷却		
	初期含水率 (%)	最終含水率 (%)	乾燥・冷却 (°C)	乾燥・冷却 (°C)	乾燥・冷却 (°C)	乾燥・冷却 (°C)	乾燥・冷却 (°C)	乾燥・冷却 (°C)	乾燥・冷却 (°C)	乾燥・冷却 (°C)	
33	77.5	>5.0	935	410	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
34	76.0	1.6	410	280	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
35	77.0	>4.0	410	280	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
36	79.2	1.0	415	415	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
37	78.5	13.3	435	435	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
38	69.7	4.2	455	455	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	

対照試料451～498は、前述の対照試料No. 1～450に示された方法及び装置に従って製造した。451～466のマスターバッチに関する、製造コード（先の表13を参照のこと）、充填剤添加量、ゴム、MWs、及びマクロ分散は、下記表39に示す。本発明の試料No. 33～38に関する、製造コード、充填剤添加量、ゴム、MWs、及びマクロ分散値は、下記表40に示す。表39から、対照試料451～466は、本発明の試料No. 33及び34の組成に一致していることがわかる。同様に、対照試料467～498は、本発明の試料No. 35～38の組成に一致している。

表39

コード	CRX2000/44/0			CRX2000/58/0		
	RSS1			RSS ₂		
	試料番号	MW ₀ (K)	D (%)	試料番号	MW ₀ (K)	D (%)
M 2		909			909	
M 3		590			590	
M 2 D 1	451	461	3.48	459	333	8.61
M 2 D 2	452	474	3.68	460	392	8.71
M 2 D 3	453	489	7.17	461	368	9.48
M 2 D 4	454	515	6.28	462	394	8.05
M 3 D 1	455	393	2.89	463	280	2.23
M 3 D 2	456	422	2.87	464	298	2.13
M 3 D 3	457	435	4.15	465	350	4.05
M 3 D 4	458	449	3.23	466	379	7.22

表40 本発明試料のゾル分子量及び未分散面積

本発明 試料番号	CB／添加量／油	MW ₀ (K)	D (%)
33	CRX2000/44/0	380	0.18
34	CRX2000/58/0	448	0.10
35	N220/HfSi1232/43/10/5	500	0.14
36	N234/HfSi1233/40/10/0	490	0.36
37	N234/HfSi1233/30/20/0	399	0.23
38	STERLING6740/HfSi1233/30/20/0	354	0.39

表41

コード	N220/TiSi1233/43/10/6			N234/TiSi1233/40/10/0		
	RSSI			RSSI		
	試料番号	M _{W,av} (K)	D (%)	試料番号	M _{W,av} (K)	D (%)
M 2		803			900	
M 3		601			590	
M 2 D 1	467	493	1.51	475	443	8.74
M 2 D 2	468	537	2.61	476	517	10.9
M 2 D 3	469	523	2.82	477	569	12.5
M 2 D 4	470	615	2.95	478	592	8.25
M 3 D 1	471	417	3.95	479	358	6.65
M 3 D 2	472	438	1.40	480	420	13.8
M 3 D 3	473	433	2.15	481	516	13.9
M 3 D 4	474	485	2.22	482	447	7.25

コード	N234/HiSi1233/30/20/0			STERLING6740/HiSi1233/20/20/0		
	RSSI			RSSI		
	試料番号	M _{W,av} (K)	D (%)	試料番号	M _{W,av} (K)	D (%)
M 2		909			909	
M 3		590			590	
M 2 D 1	483	394	4.37	491	430	3.77
M 2 D 2	484	507	5.66	492	488	4.39
M 2 D 3	485	526	4.7	493	517	5.37
M 2 D 4	486	568	5.94	494	563	4.66
M 3 D 1	487	377	8.39	495	375	3.5
M 3 D 2	488	365	4.49	496	380	2.73
M 3 D 3	489	376	5.07	497	419	2.72
M 3 D 4	490	432	5.26	498	448	3.29

本発明の試料No. 33～38のマスターバッチにおける優れたカーボンブラック分散は、表39～41に示された、マクロ分散性及び MW_{50} 値の比較によって明らかになる。ECOBLOCK（登録商標）シリコーン処理したカーボンブラックで製造された本発明の試料No. 33～34、及び対応する対照試料は、図30において、片対数プロットで比較した。優れたカーボンブラック分散が、本発明の試料に對して、図30において認められ、これは、本発明の内容に従ったエラストマー複合体の好ましい実施態様を表している。本発明の試料は、図30の線301の下方に位置する一方で、対照試料は、線301の上方に位置し、貧弱な分散を有している。実際には、図30に示された好ましい実施態様は、 MW_{50} が 0.4×10^6 を有利に超えるような値であっても、0.2%のD（%）値まで低下した。図30に示されたデータは、ここで明らかにされた、シリコーン処理されたカーボンブラックを含む

有する、新規なエラストマー複合体のマクロ分散性が、従来の乾燥混合法と同等の成分を使用することで達成されるものよりも、顕著に優れていることを明確に表している。図30に示された本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は、下記式で説明される：

$$D(\%) < 1.0\% \quad (25)$$

（ $MW_{50} < 0.4 \times 10^6$ の場合）；及び

$$\log(D) < \log(1.0) + 2.0 \times [MW_{50} - (0.4 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (26)$$

（ $0.4 \times 10^6 < MW_{50} < 1.1 \times 10^6$ の場合）である。

D（%）は、10ミクロン以上の欠陥について測定された未分散面積の割合であること、及び1%が、これらの本発明の好ましい実施態様に従うマスターバッチに関するマクロ分散性値であることが認められるであろう。すなわち、いかなる乾燥索練りされたマスターバッチも、あらゆる MW_{50} において、例えば 0.4×10^6 以下の MW_{50} に低下するのに十分なだけ乾燥混合した後であっても、マクロ分散性1.0%以上を達成しない。図30に示された好ましい実施態様は、前述の閾値以下にまでよく低下する。シリコーン処理されたカーボンブラックを含む、本発明のエラストマー複合体が、マクロ分散性及び MW_{50} の間で、これまでは達成されなかったバランスを提供することを認めることができる。

シリカ充填剤と配合されたカーボンブラックを含有する本発明の試料No. 35～38及び対応する対照試料は、図31の片対数プロットにおいて、同等であった。特に、図31は、本発明の試料No. 35～38及び対応する対照試料No. 467～498のマクロ分散値及び $MW_{s,0.1}$ 値について示す。優れたカーボンブラック分散が、本発明の試料に関して、図31において認められ、これは、本発明の内容に従ったエラストマー複合体の好ましい実施態様を表している。本発明の試料は、割合が良いことに図31の線311の下方に位置する一方で、全ての対照

試料は、線311の上方に位置し、貧弱な分散を有している。実際には、図31に示された全ての好ましい実施態様は、0.4%のD (%) 値まで低下した。図31に示されたデータは、ここで明らかにされた $MW_{s,0.1}$ 値の範囲にわたってカーボンブラック／シリカ配合物を含有する、新規なエラストマー複合体のマクロ分散性が、従来の乾燥素練り混合法の同等の成分を使用することで達成されるものよりも、顕著に優れていることを明確に表している。図31に示された本発明のエラストマー複合体のマクロ分散値は、下記式で説明される：

$$D(\%) < 0.8\% \quad (27)$$

($MW_{s,0.1} < 0.5 \times 10^6$ の場合)：及び

$$\log(D) < \log(0.8) + 2.2 \times [MW_{s,0.1} - (0.5 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (28)$$

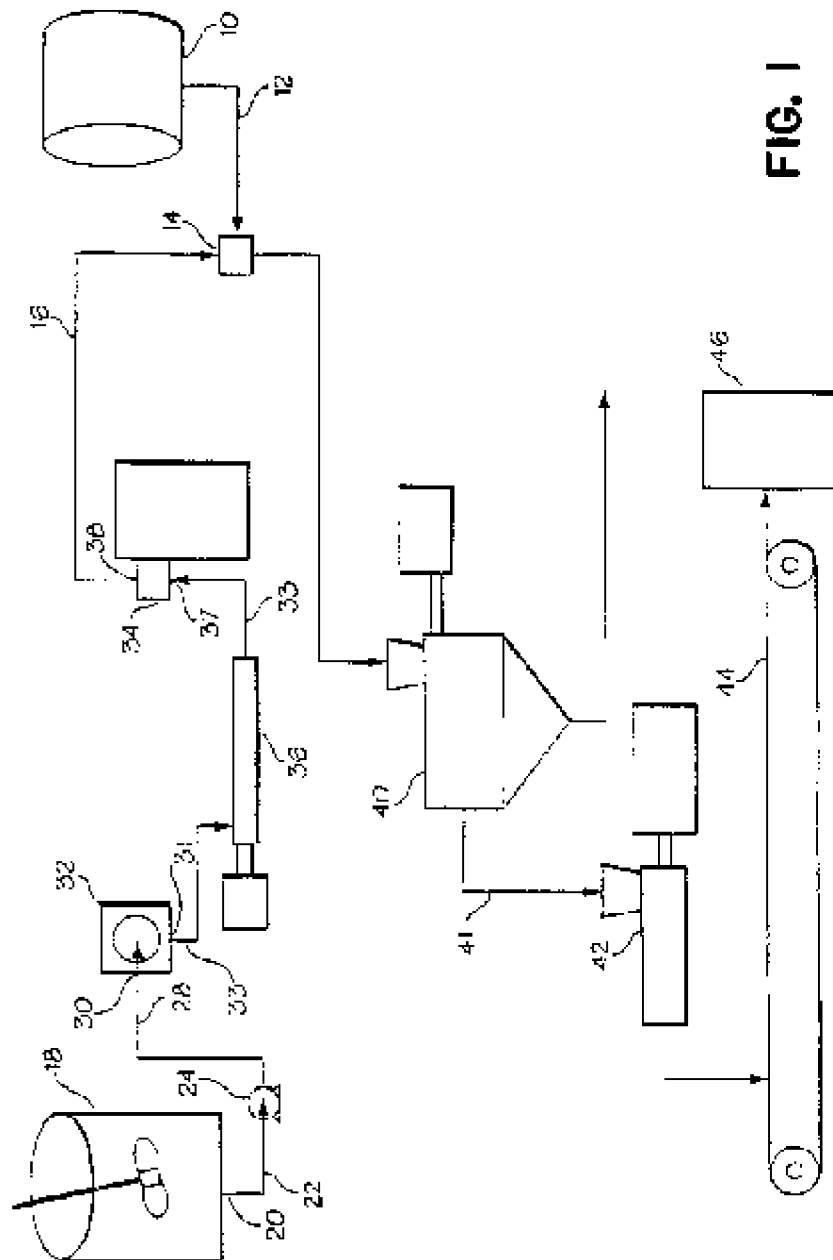
($0.5 \times 10^6 < MW_{s,0.1} < 1.1 \times 10^6$ の場合)である。

D (%) は、10ミクロン以上の矢状について測定された未分散面積の割合であること、及び0.8%が、これらの本発明の好ましい実施態様に従うマスターバッチに関するマクロ分散性閾値であることが認められるであろう。すなわち、いかなる乾燥素練りされたマスターバッチも、あらゆる $MW_{s,0.1}$ において、例えば 0.4×10^6 以下の $MW_{s,0.1}$ に低下するのに充分なだけ乾燥混合した後であっても、マクロ分散性0.8%以上は達成されない。図31に示された好ましい実施態様は、閾値マクロ分散値を0.8%以下にまで、更には0.4%以下にまでよく低下する。カーボンブラック／シリカ配合充填剤を含む、本発明のエラストマー複合体が、マクロ分散性及び $MW_{s,0.1}$ の間で、これまでに達成されなかったバランスを提供することを認めることができる。

前述の内容において、本発明の真の範囲及び精神を逸脱しないような、様々な追加、変更などを行うことができることが、当業者には明らかである。このような追加及び変更は全て、下記のクレーム

の及び範囲であることが意図されている。

【※ 1】



【図2】

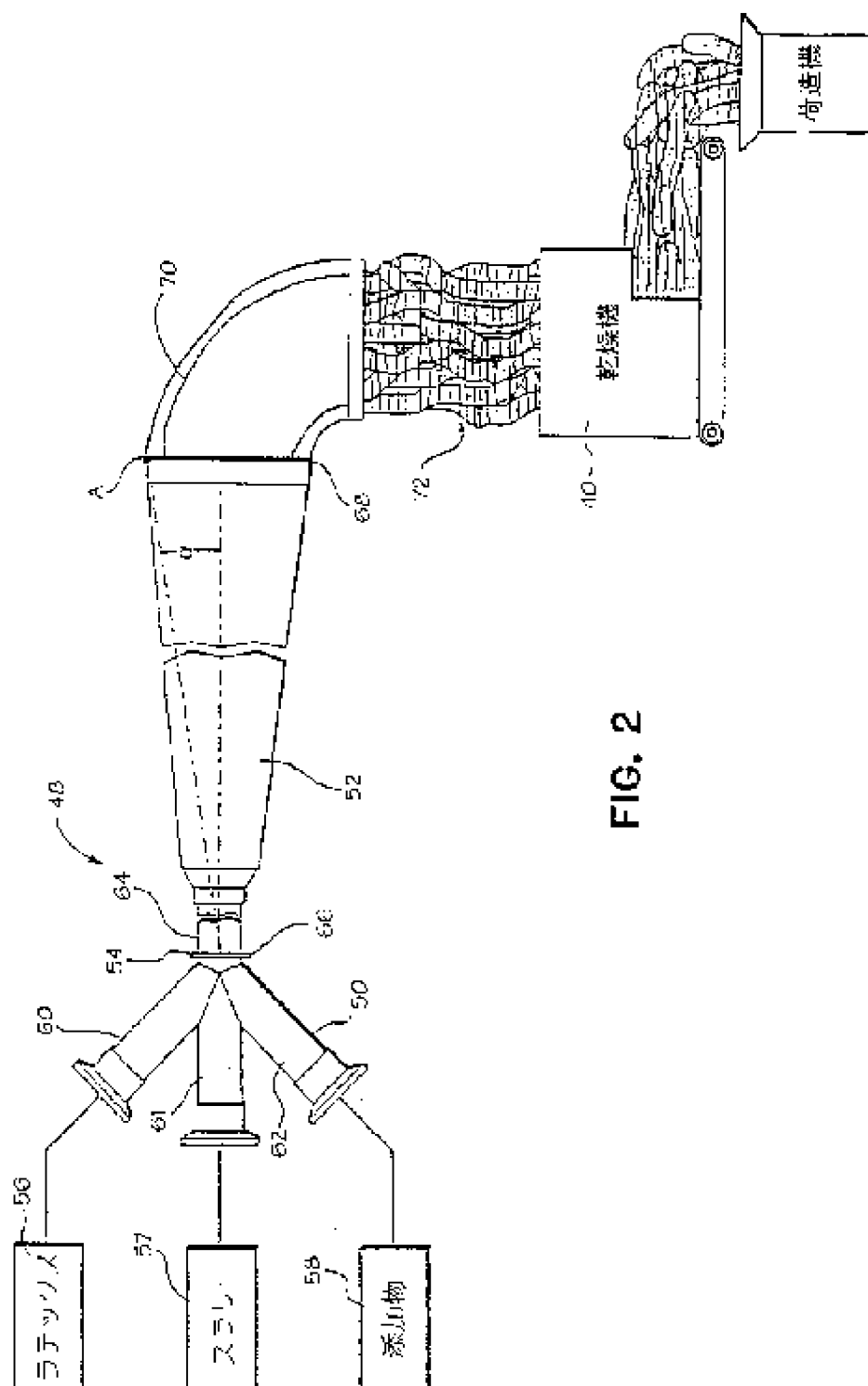


FIG. 2

【図3】

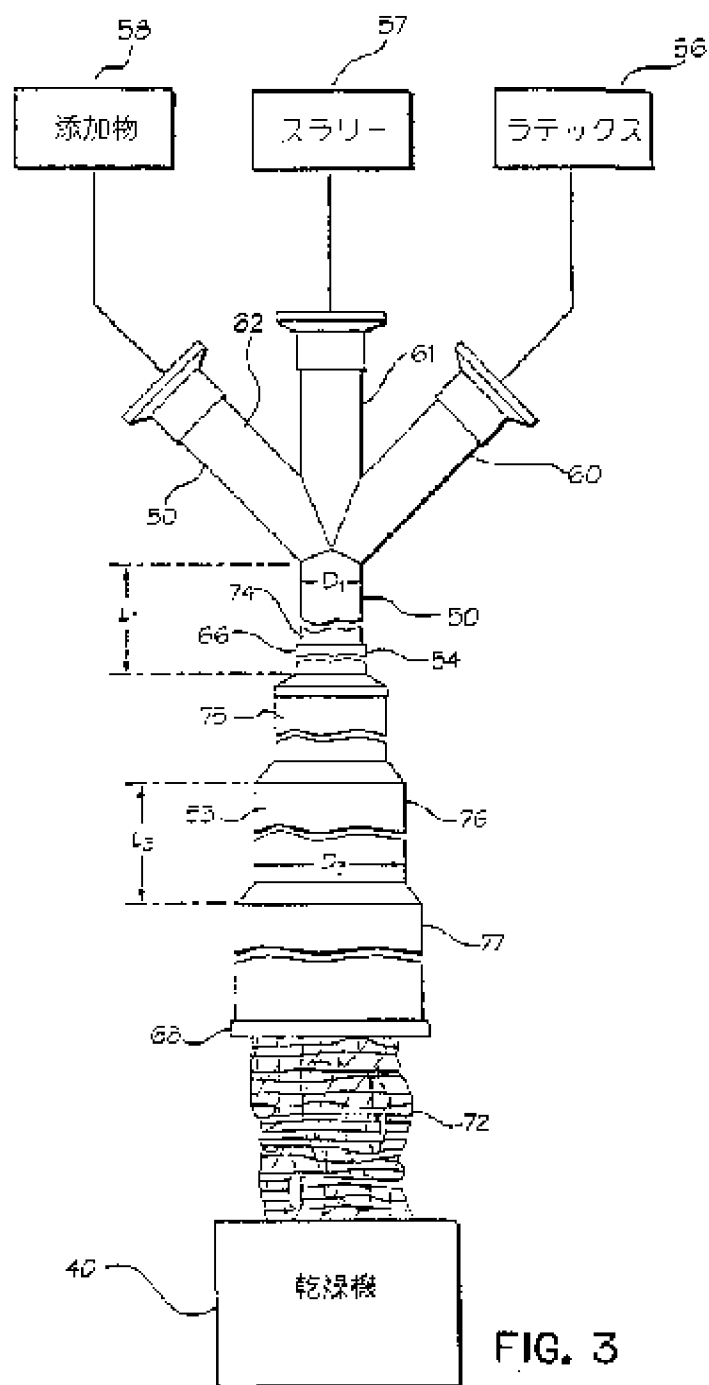
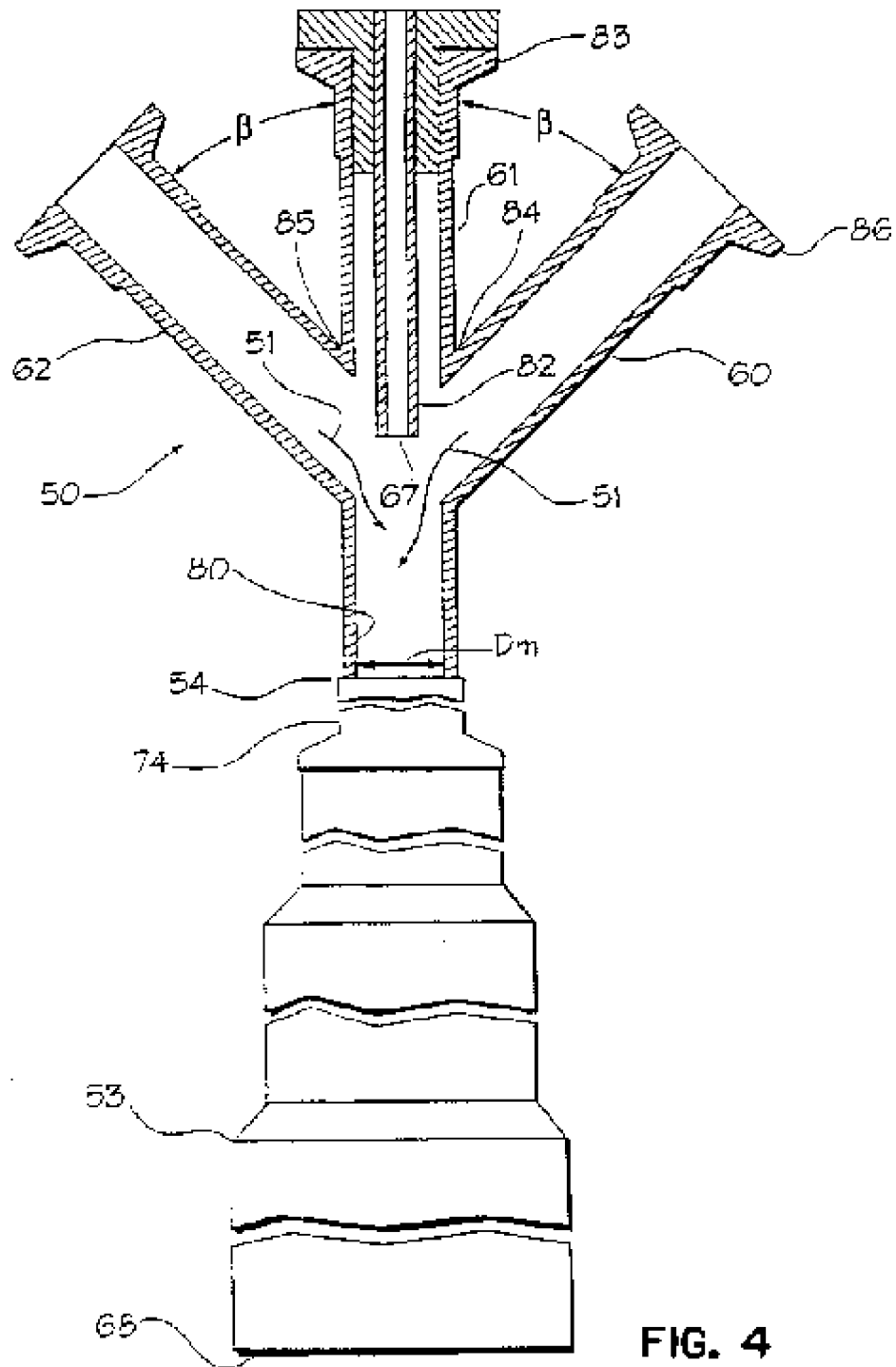


FIG. 3

【例 4】



【図6】

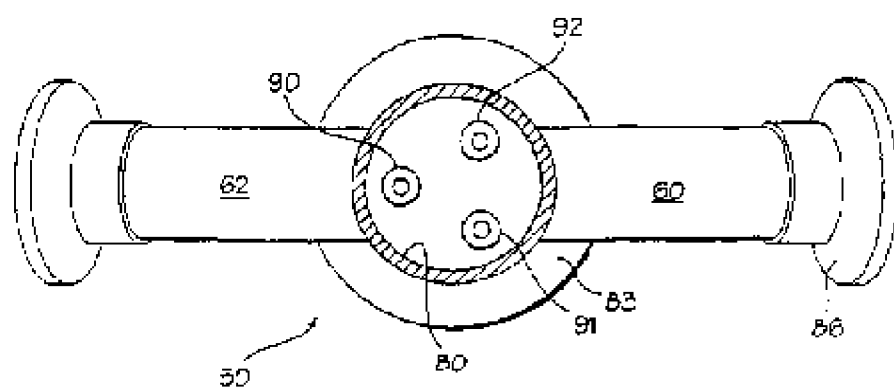


FIG. 6

【図7】

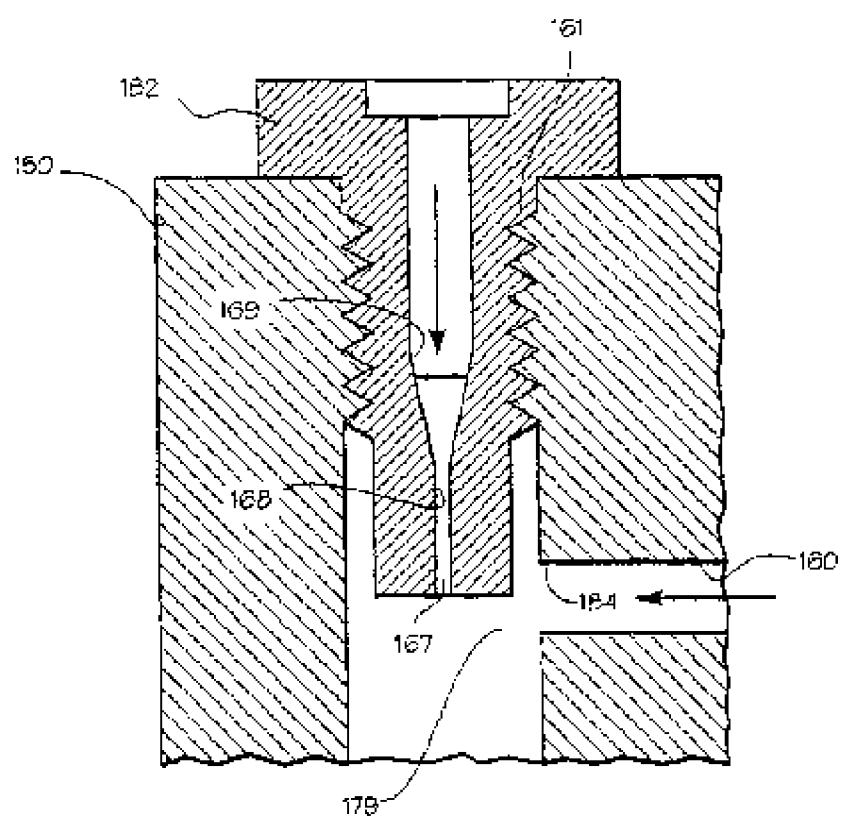
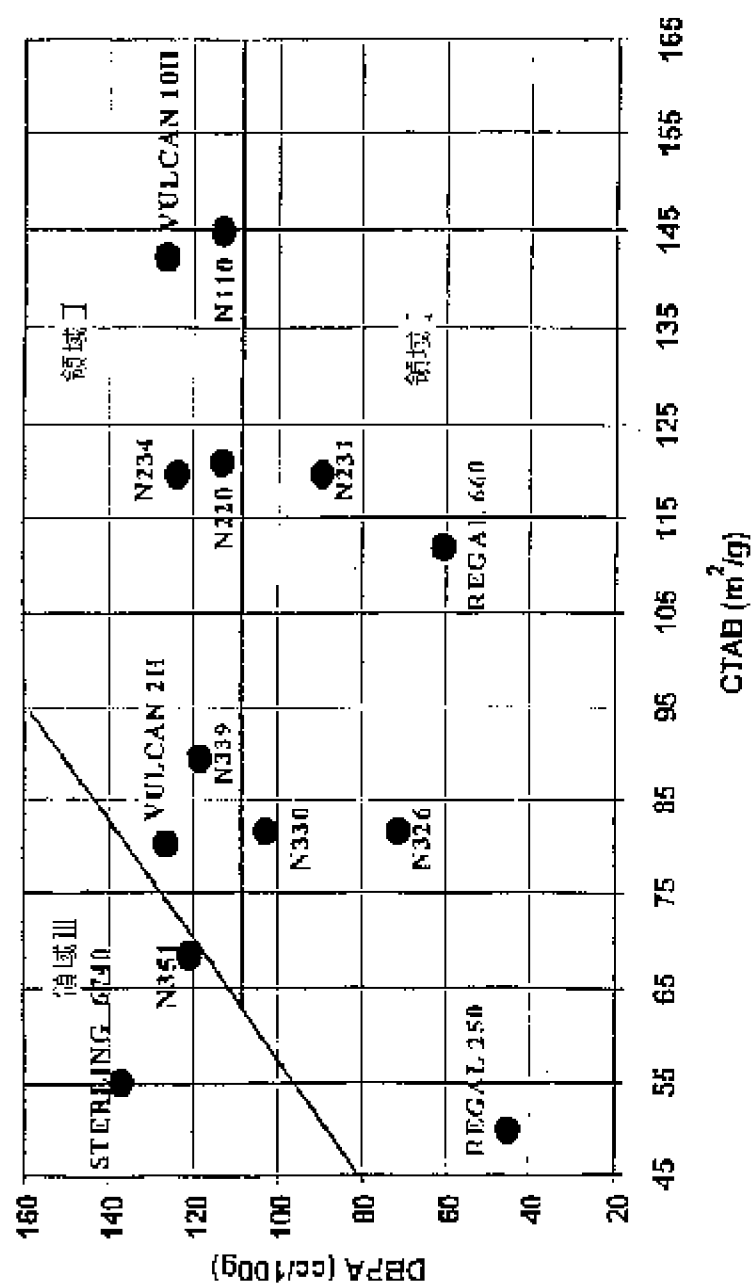


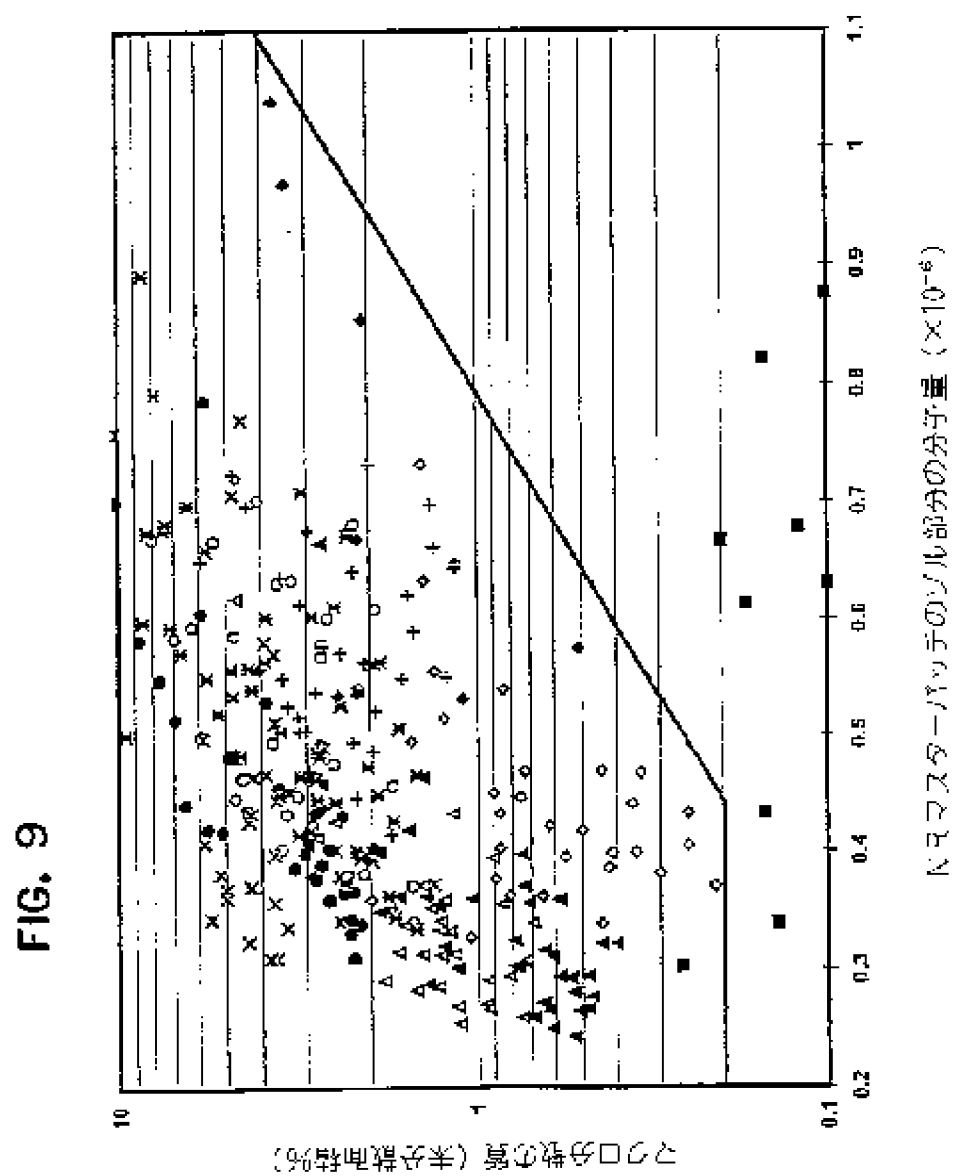
FIG. 7

【图8】

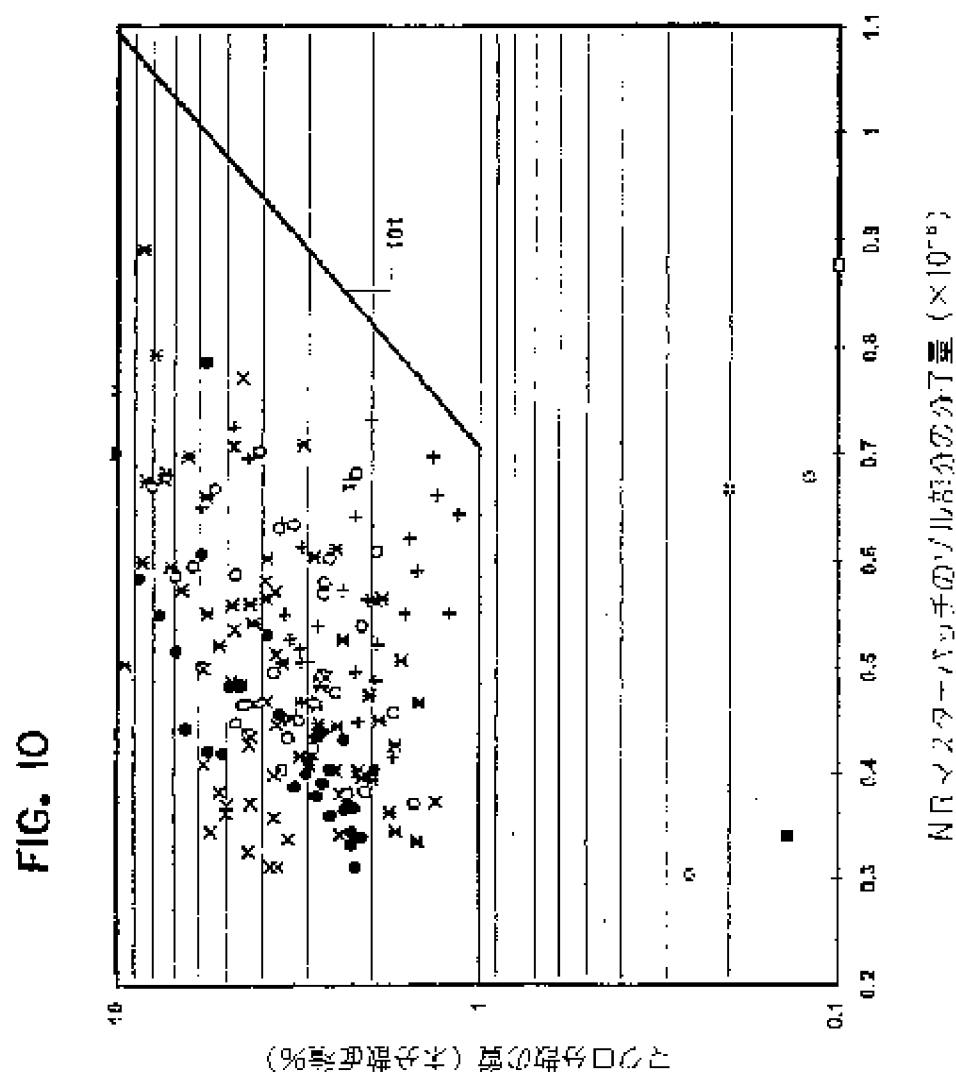
FIG. 8



【図9】

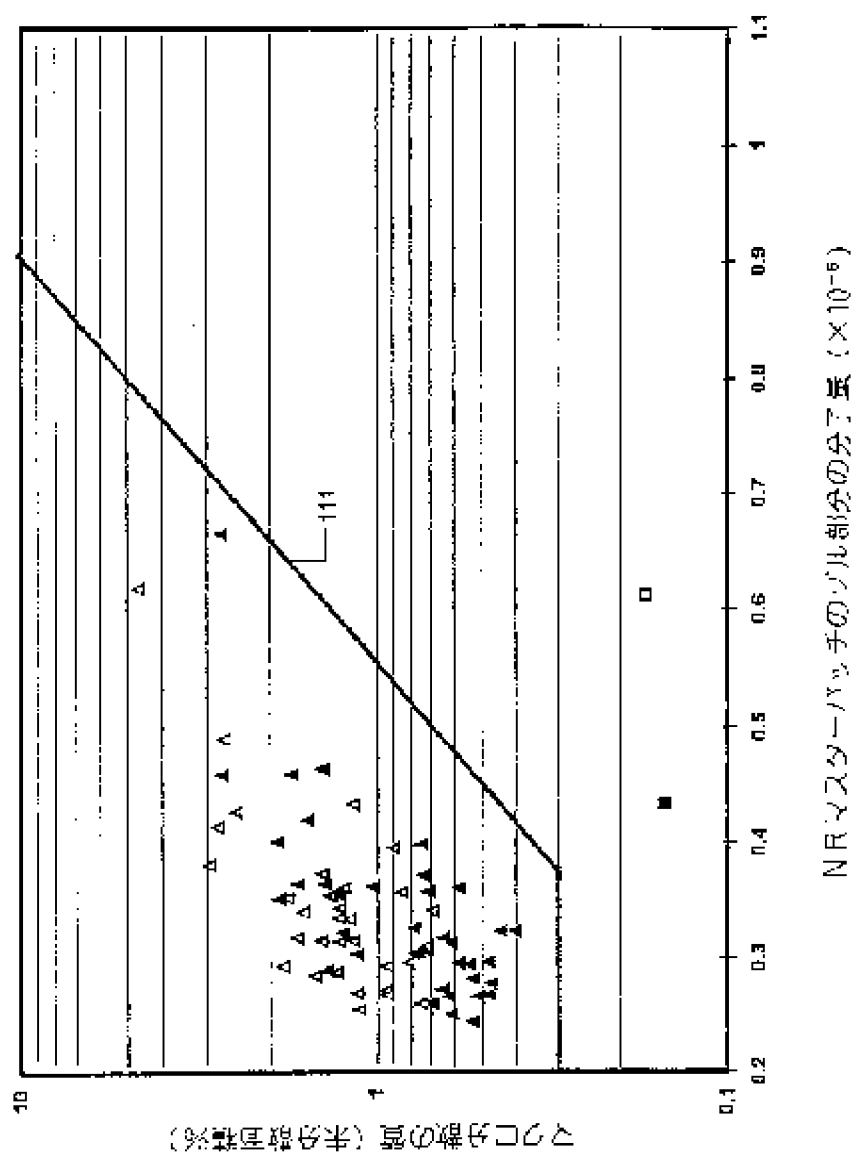


【図10】

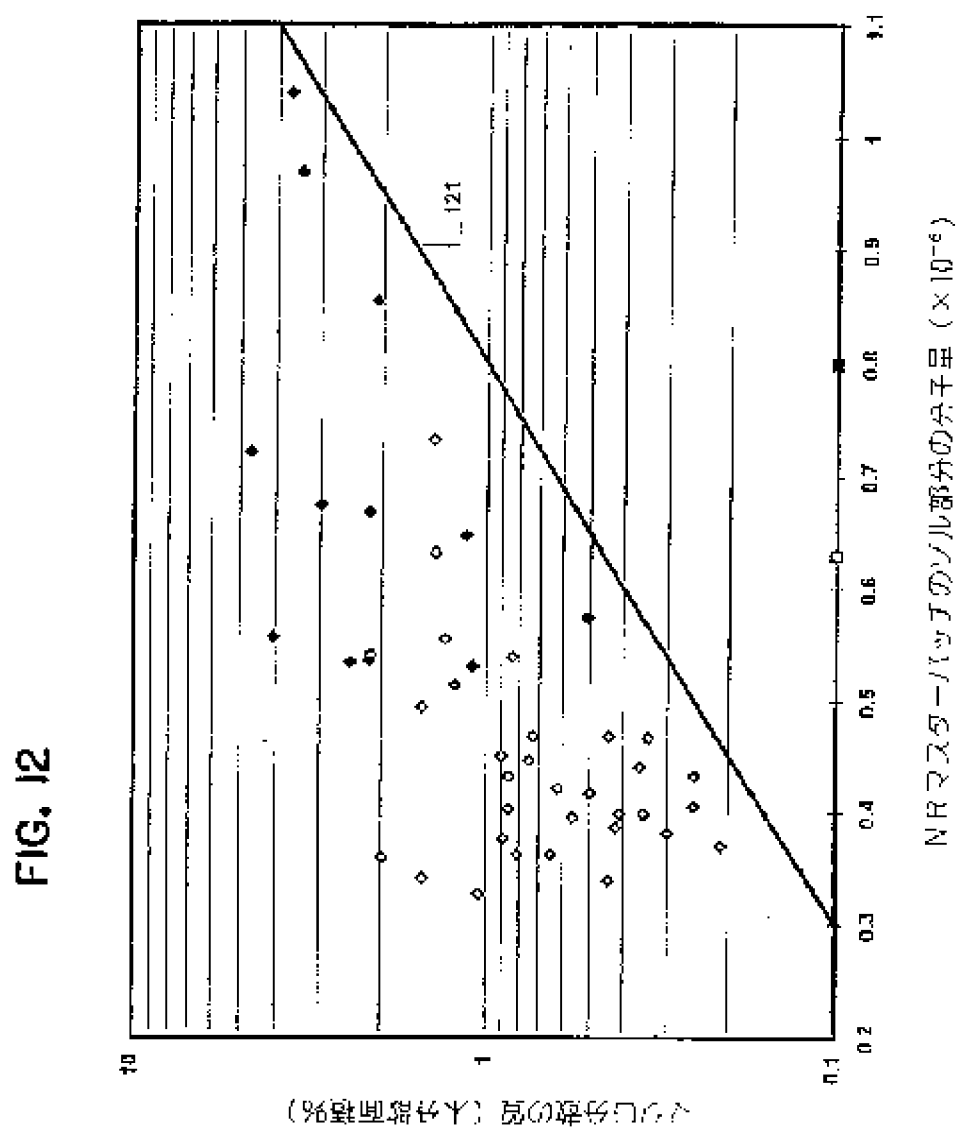


【図11】

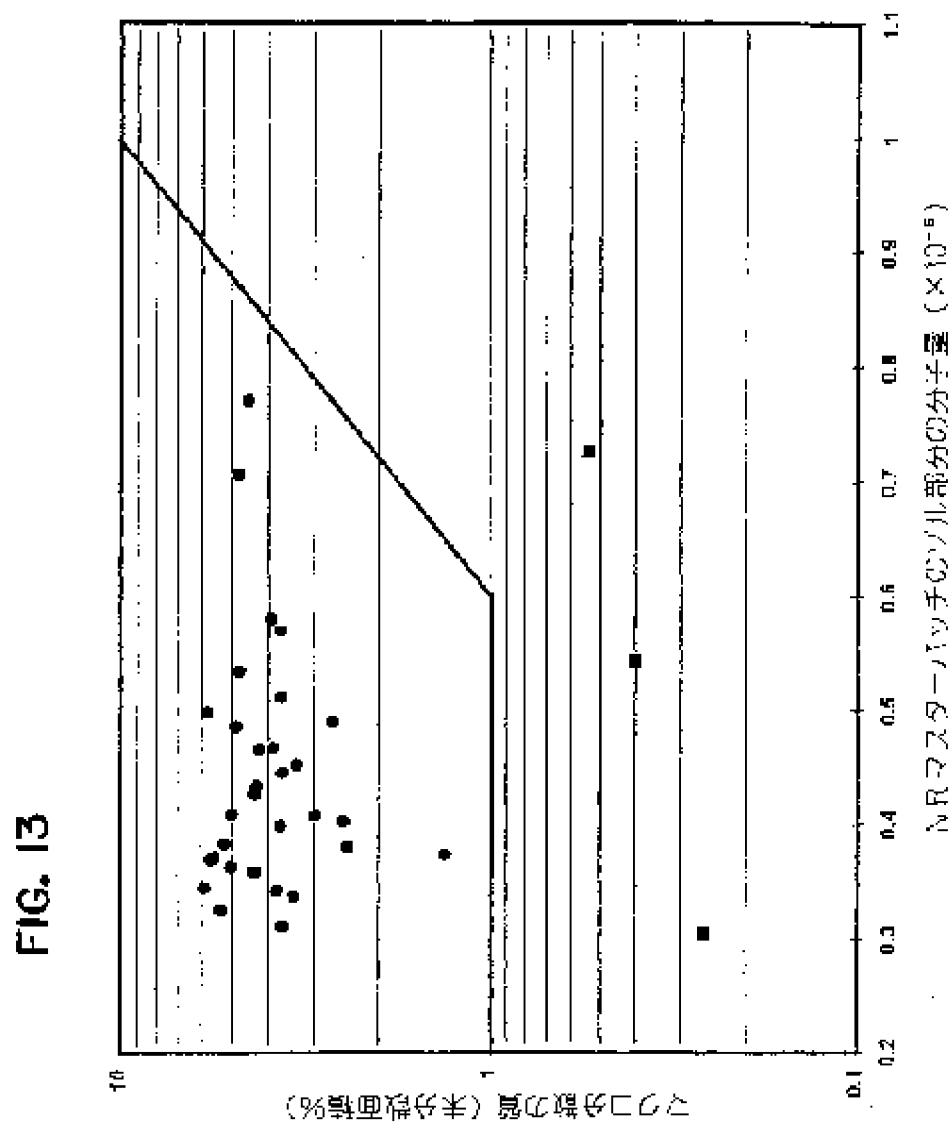
FIG. 11



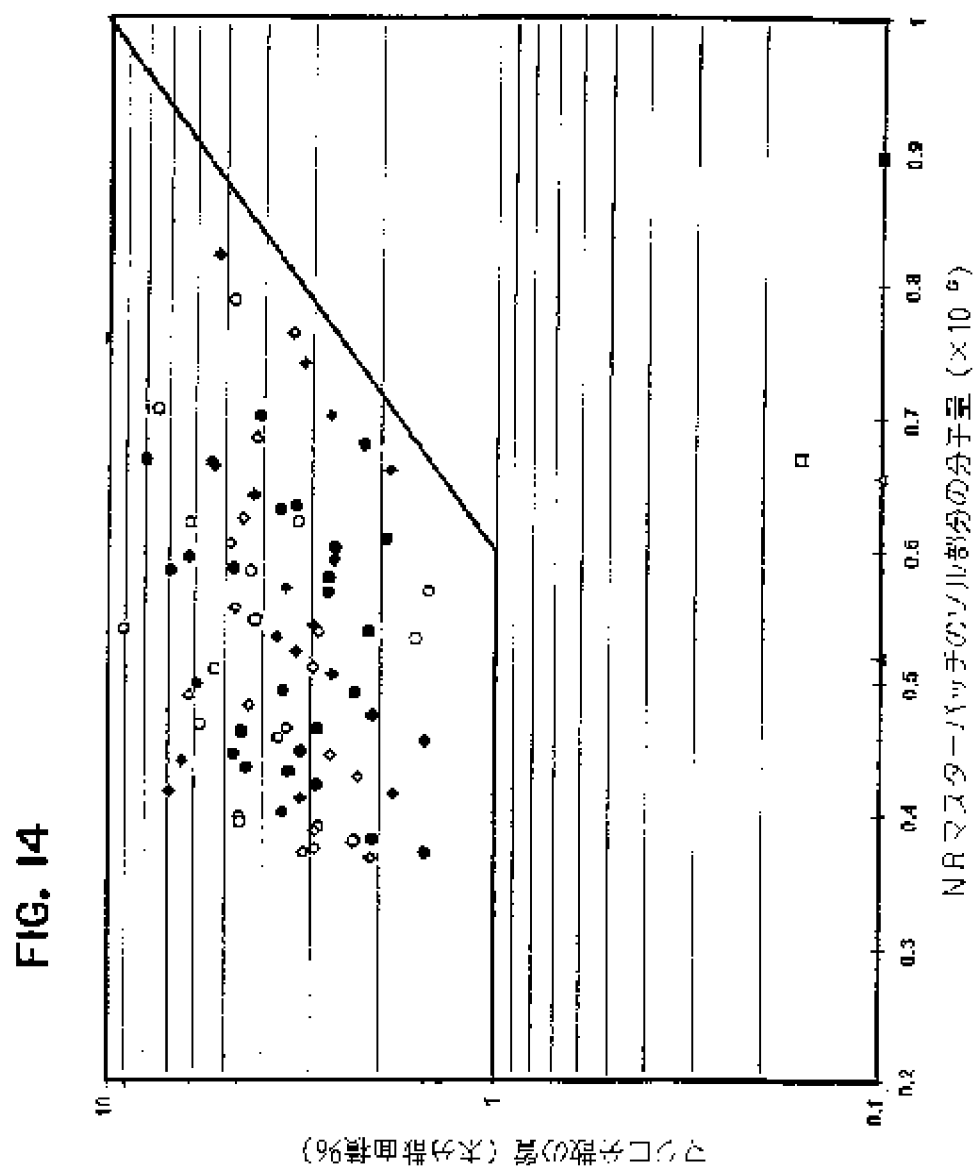
【図12】



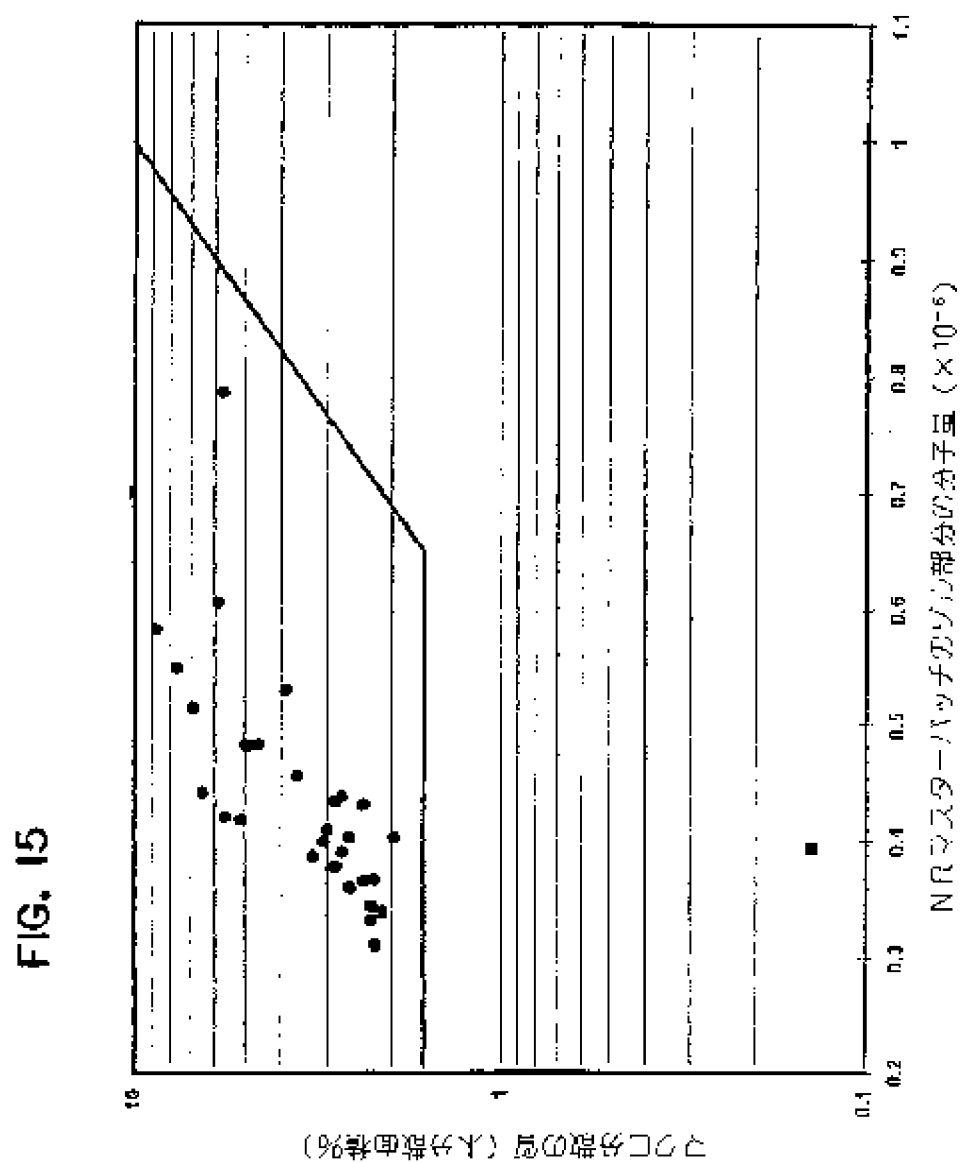
【図13】



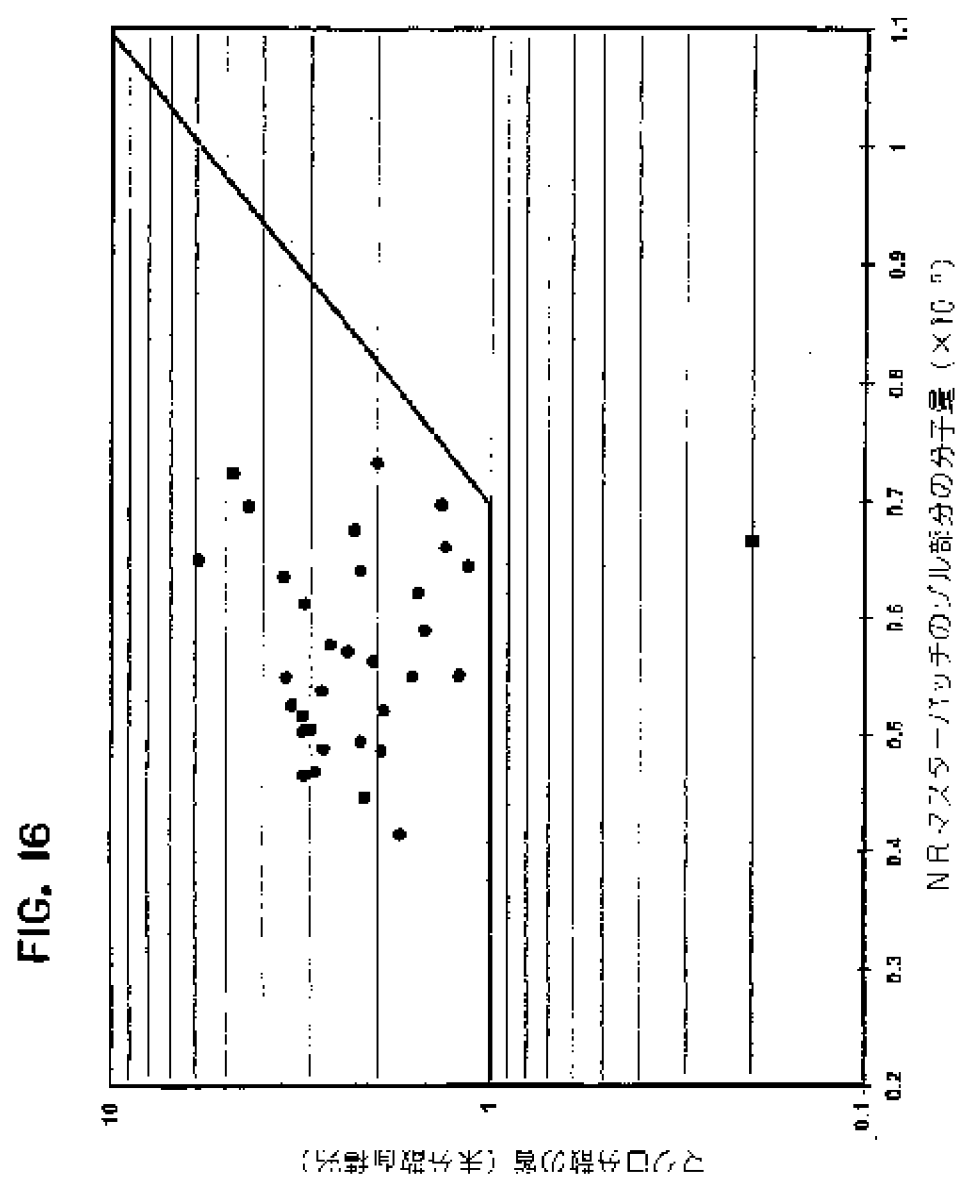
【図14】



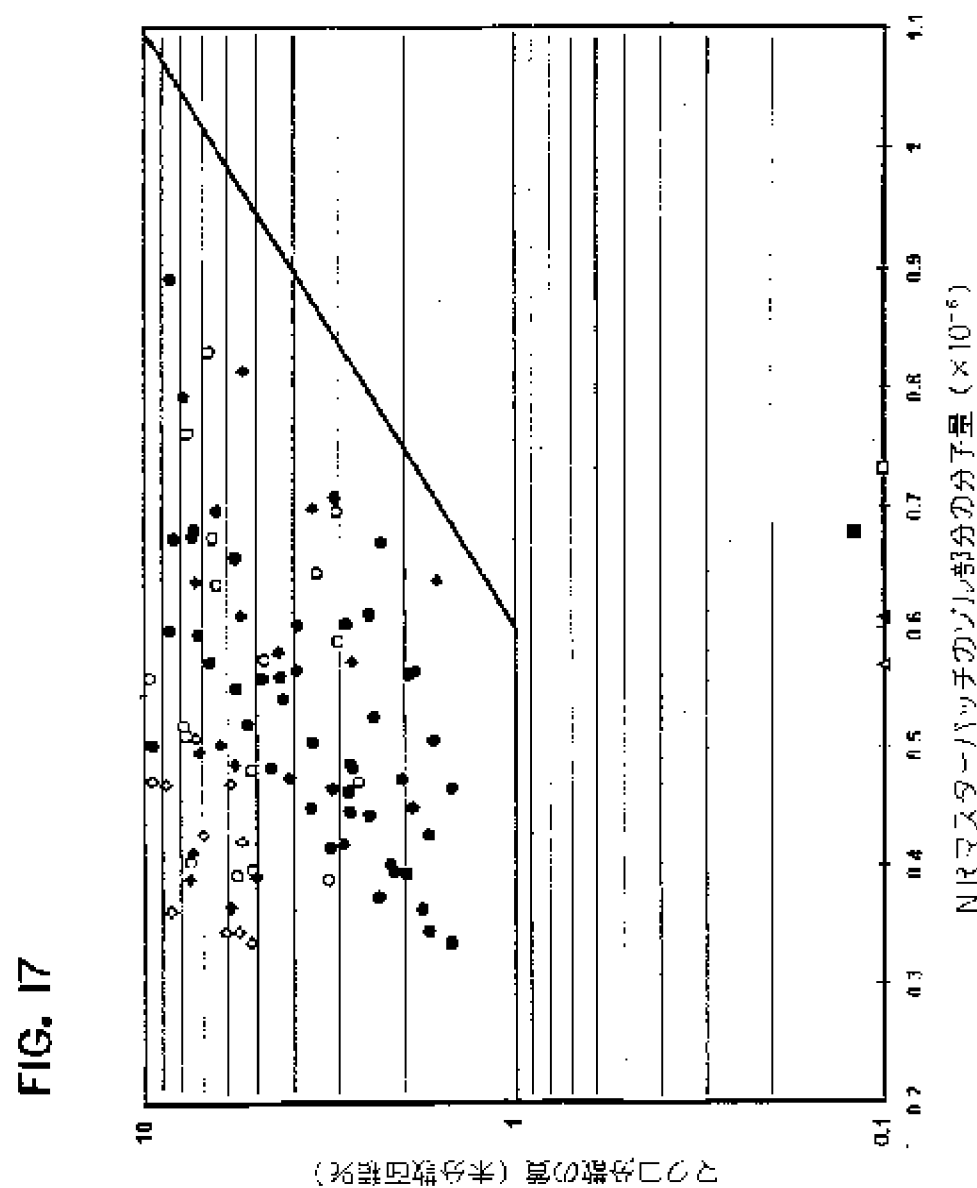
【図15】



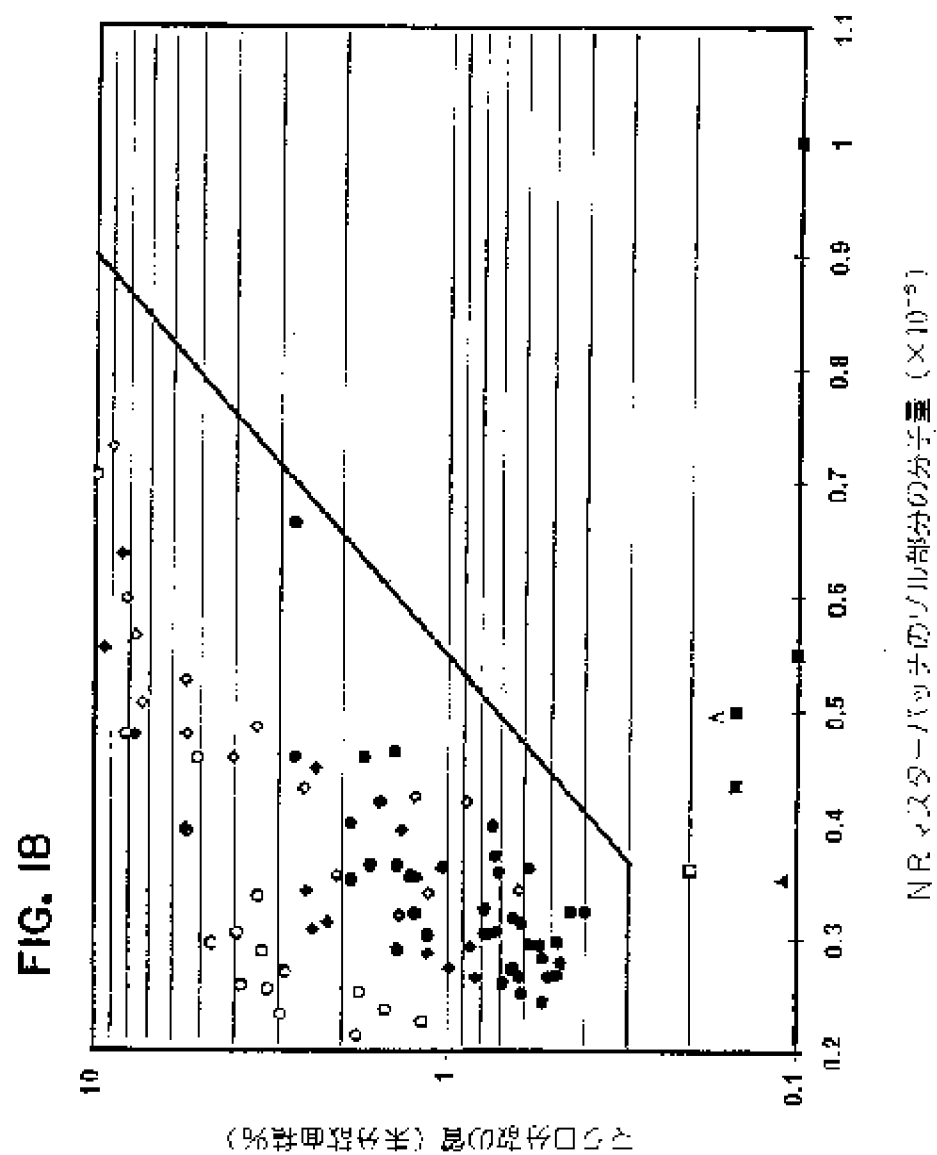
【図16】



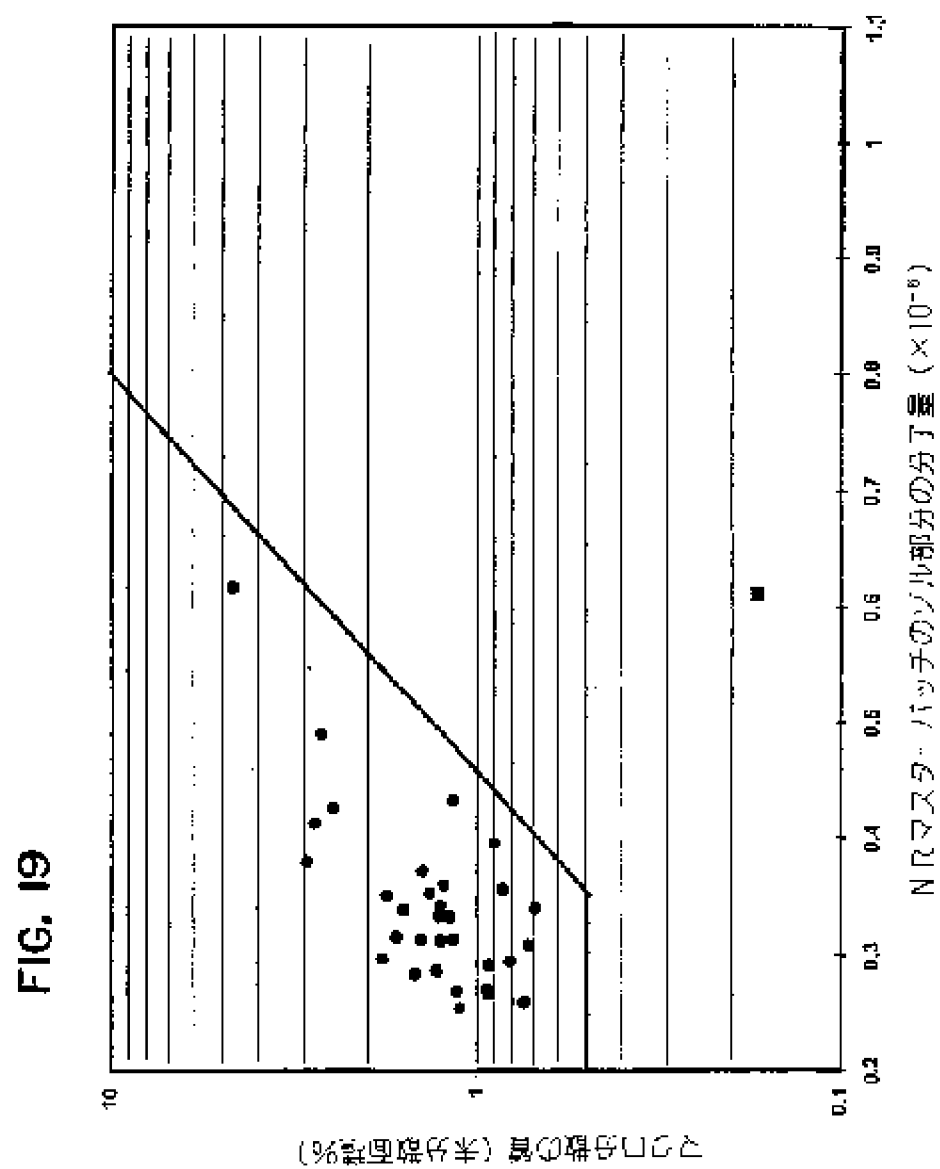
【図17】



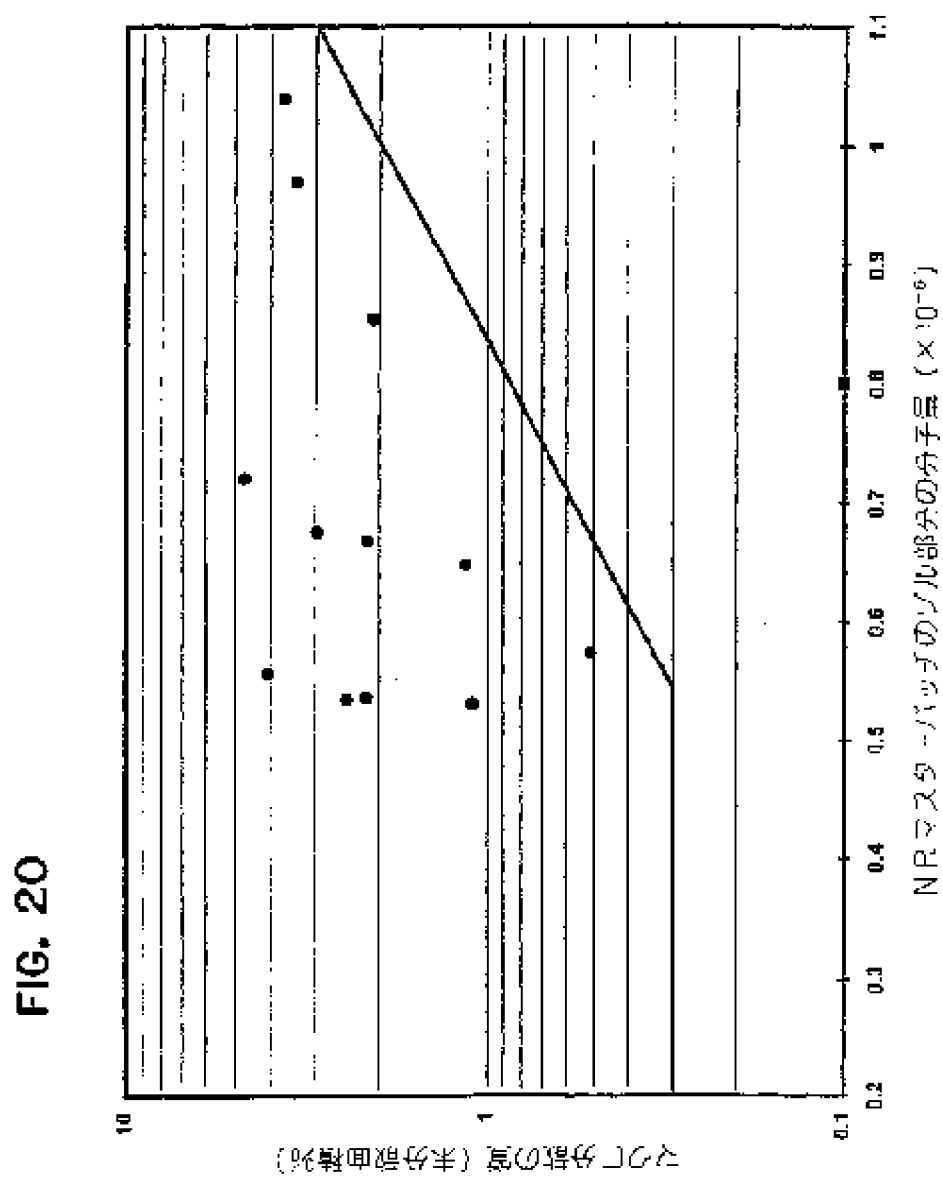
【図18】



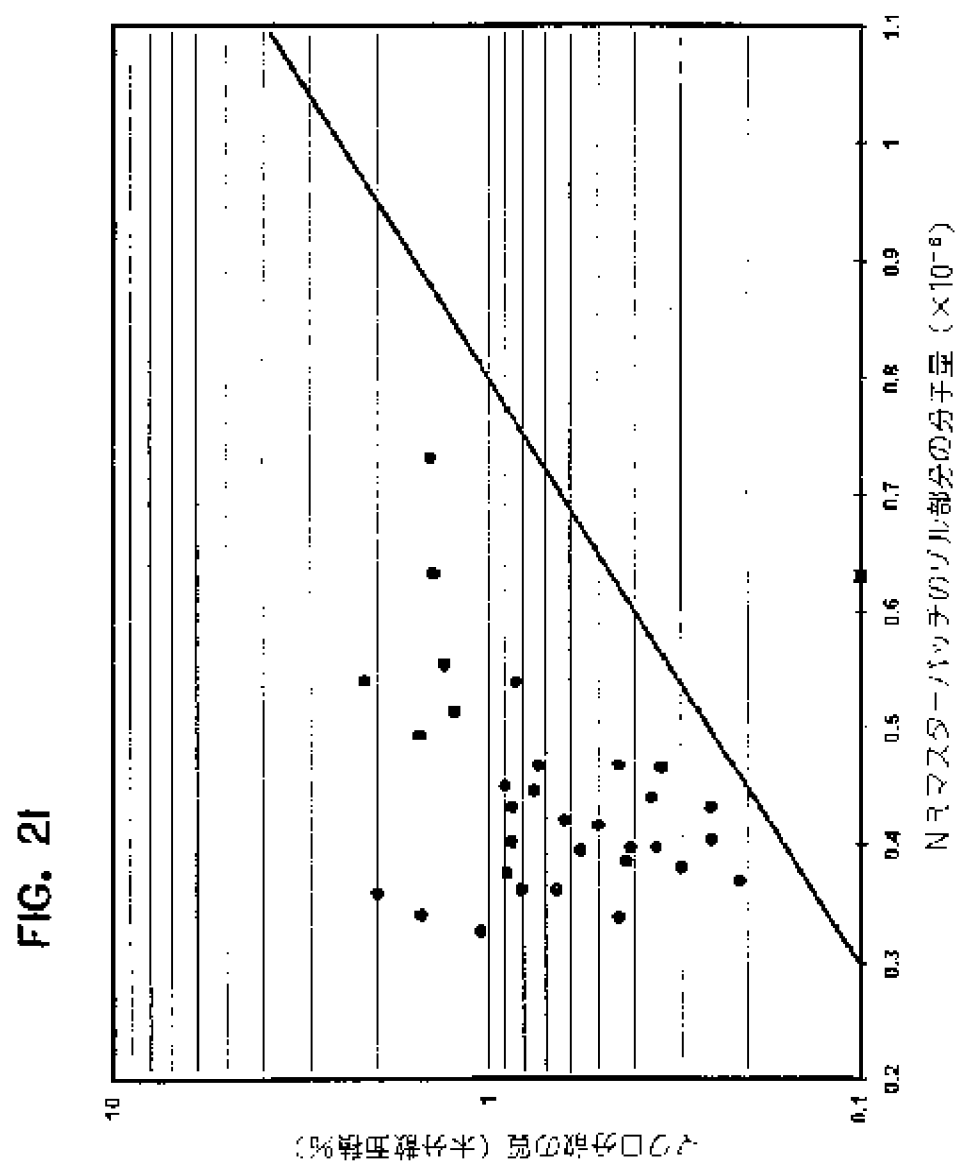
【図19】



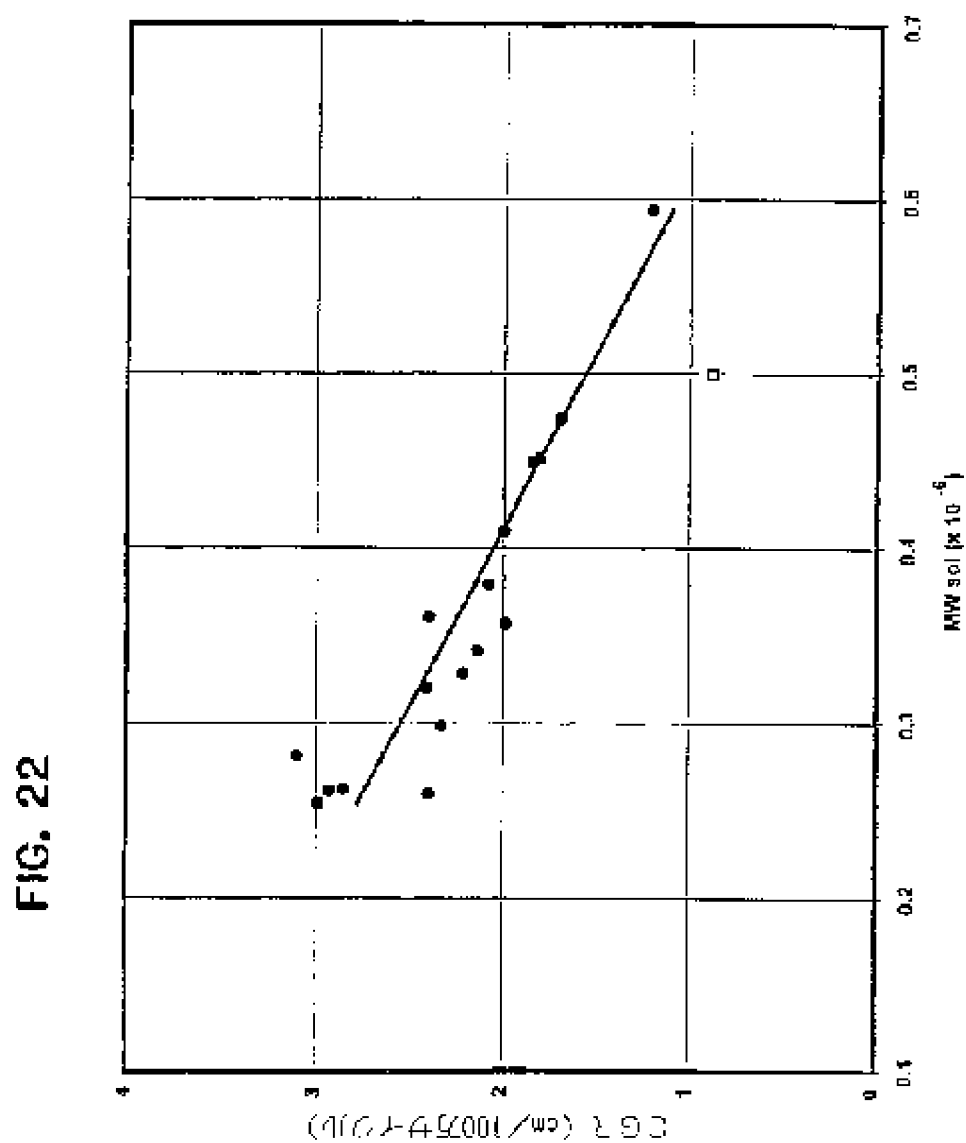
【図20】



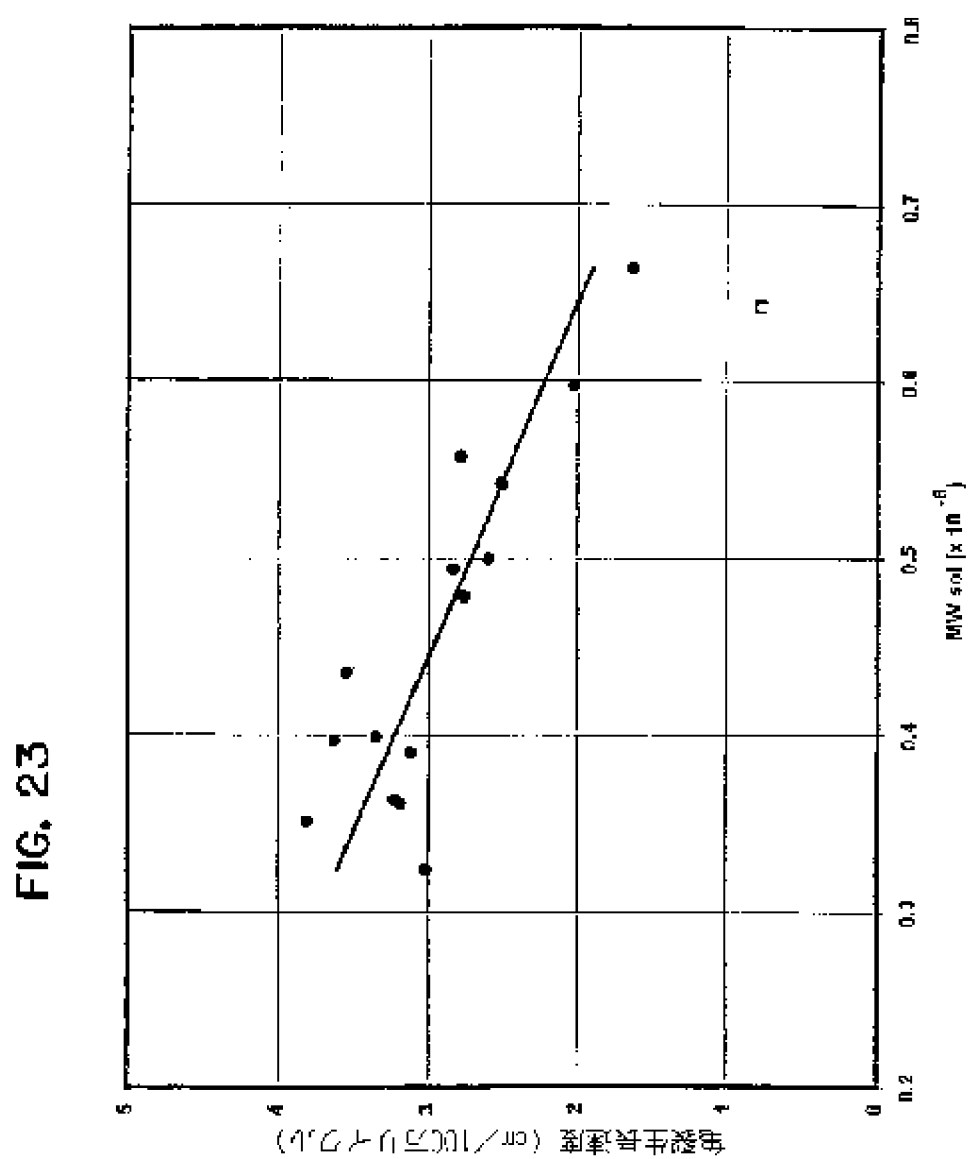
【図21】



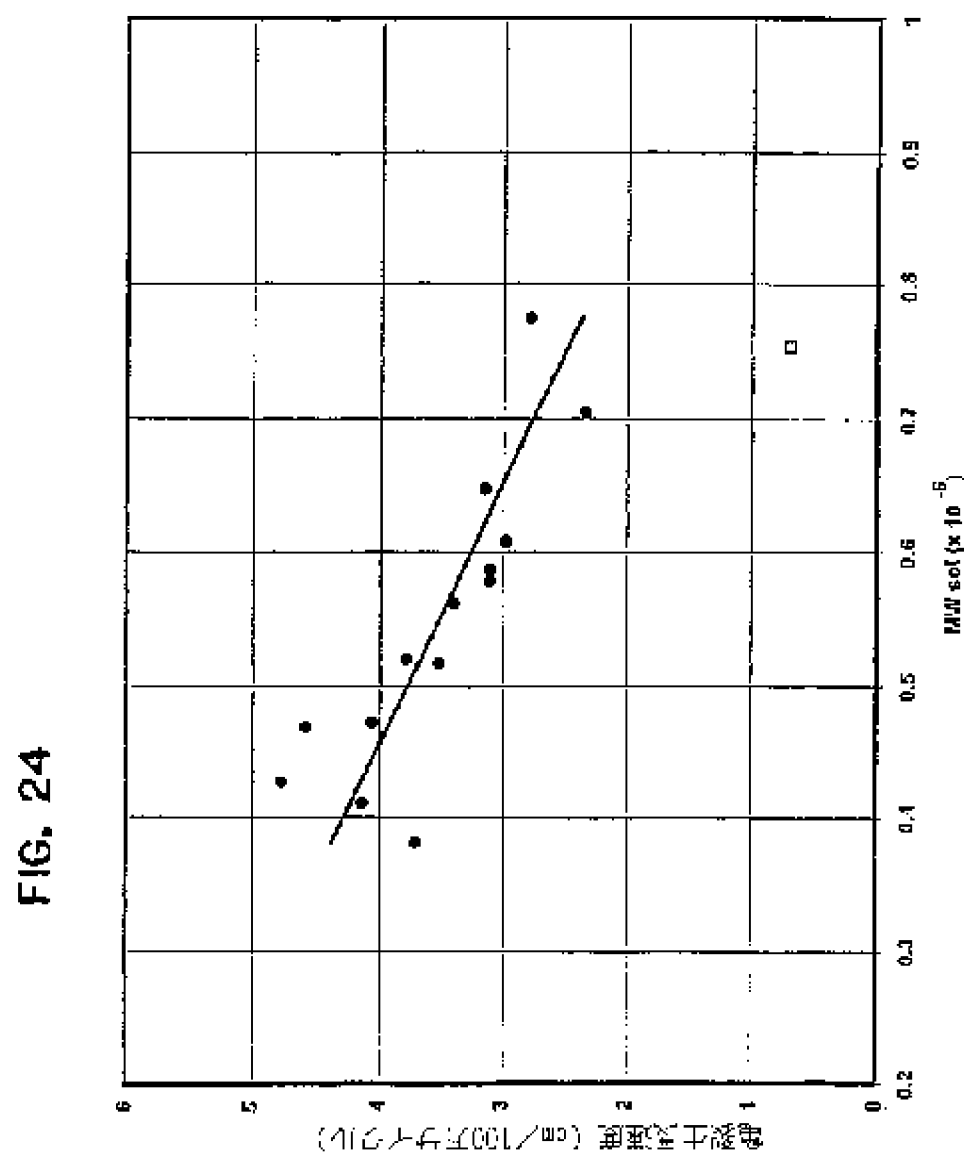
【図22】



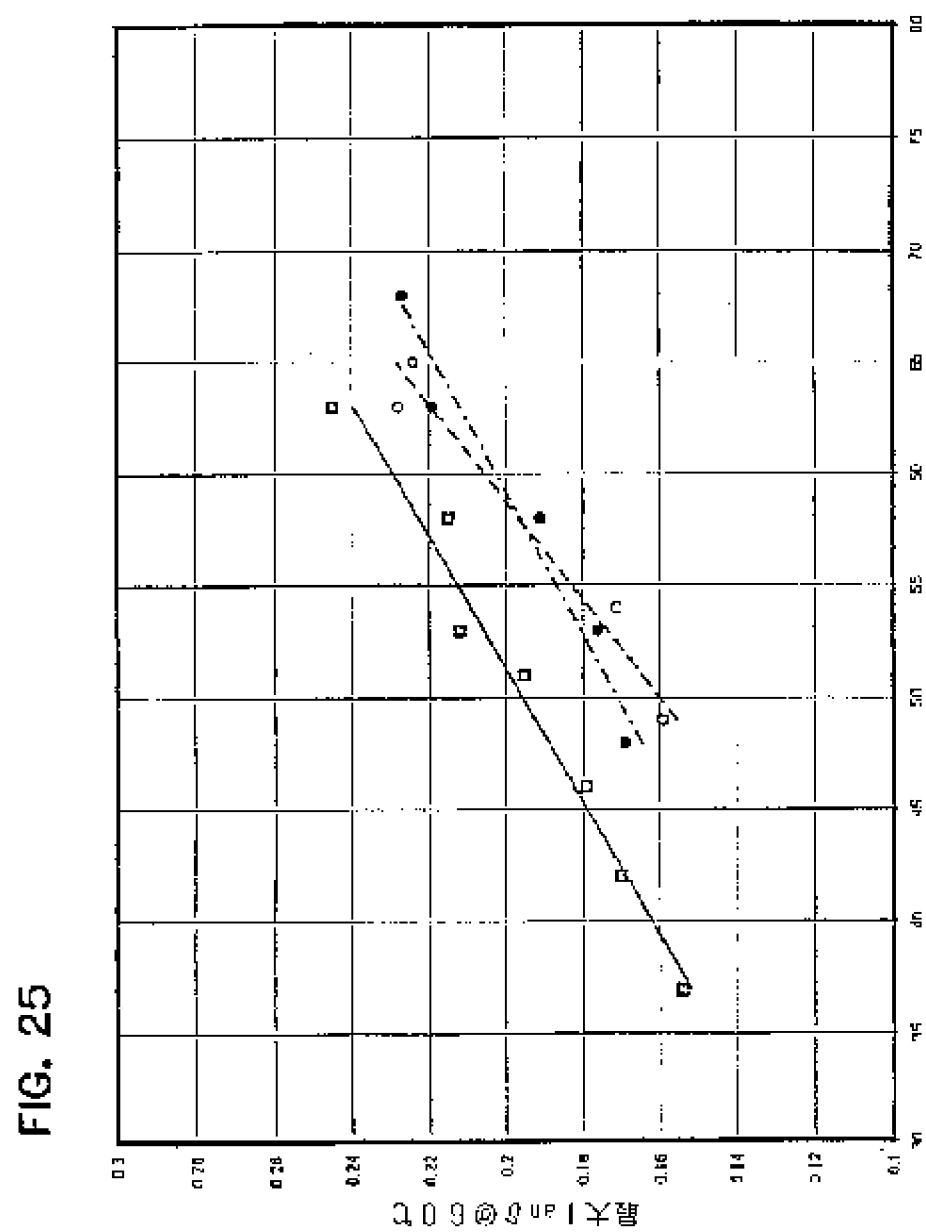
【図23】



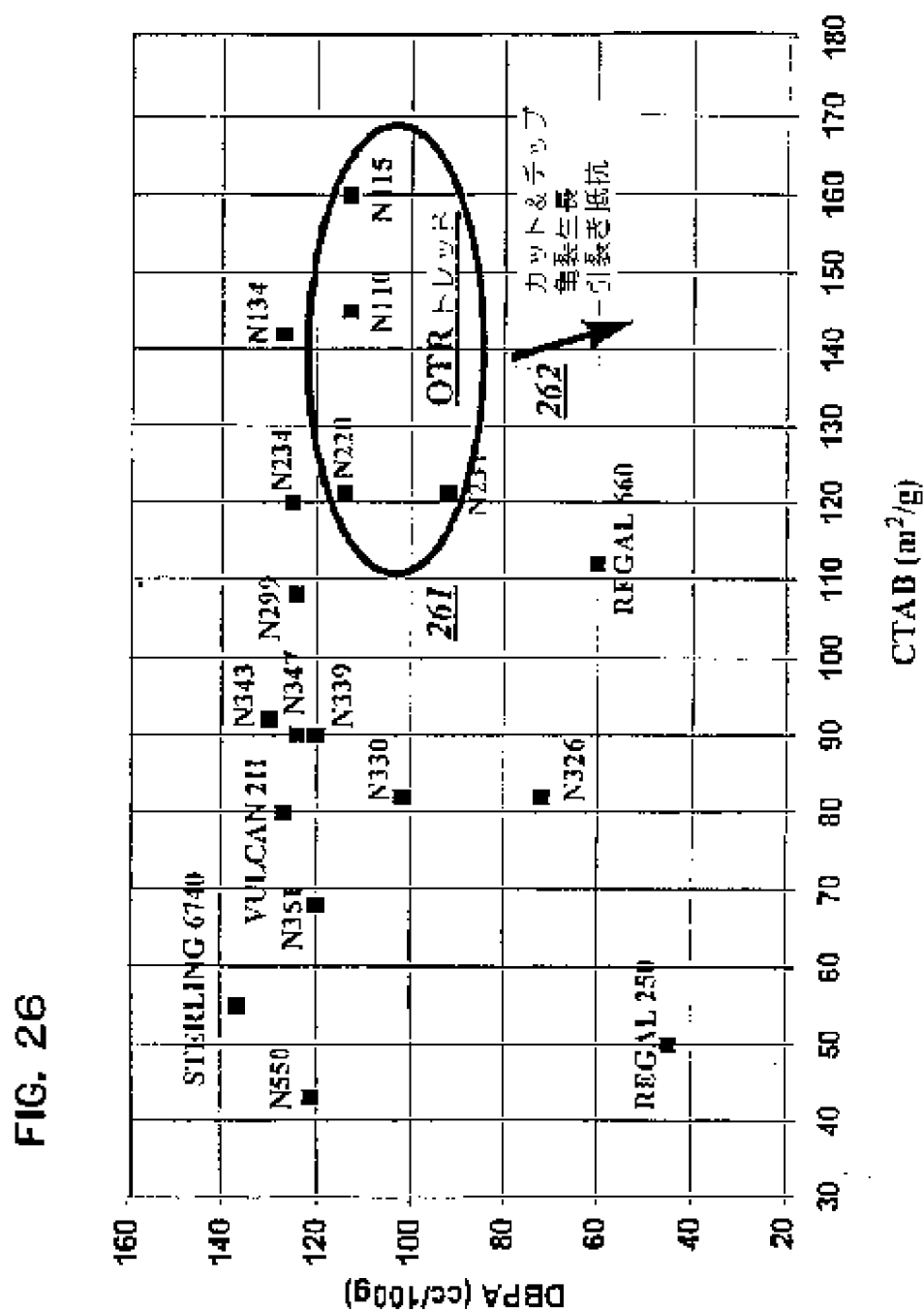
【図24】



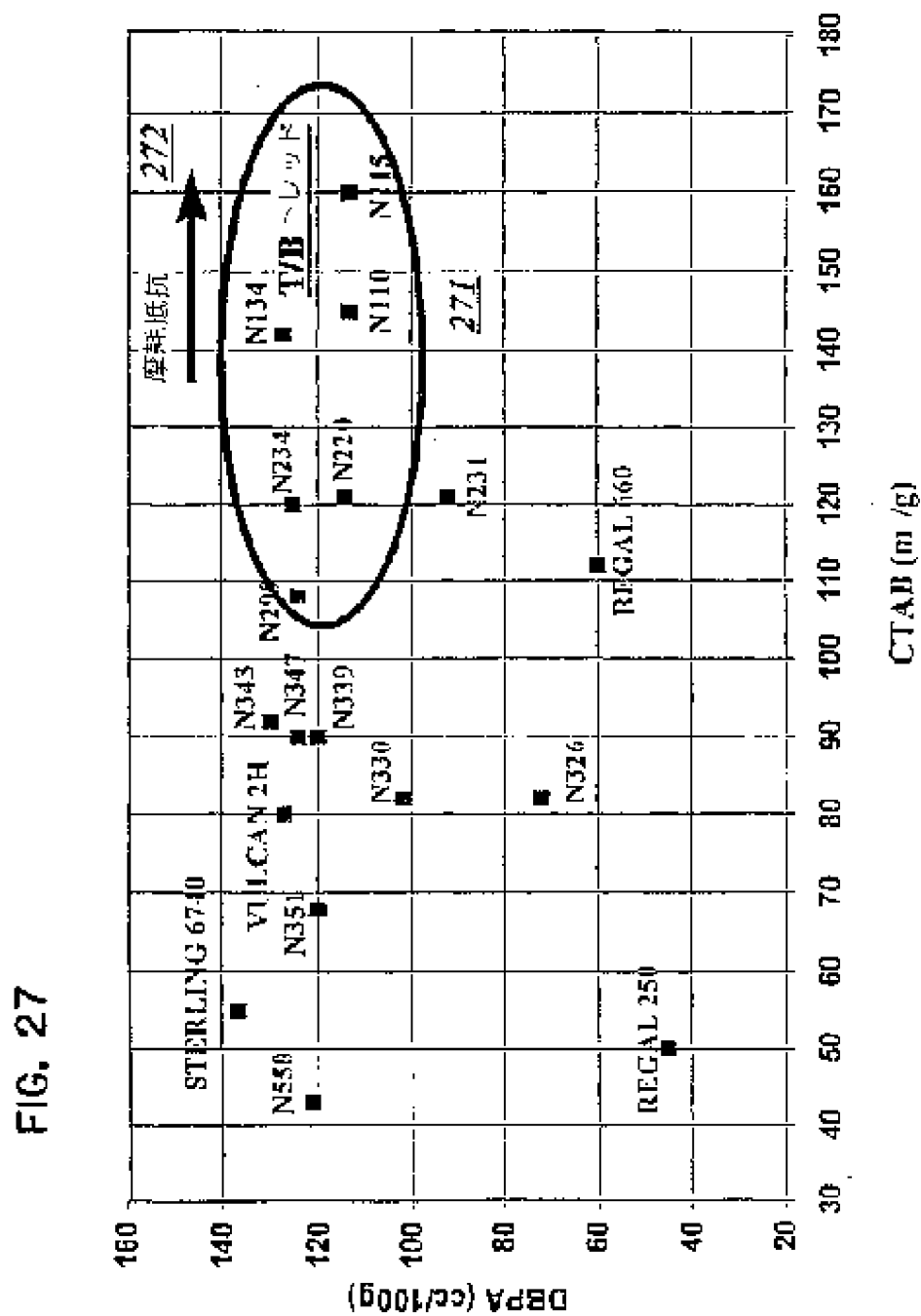
【図25】



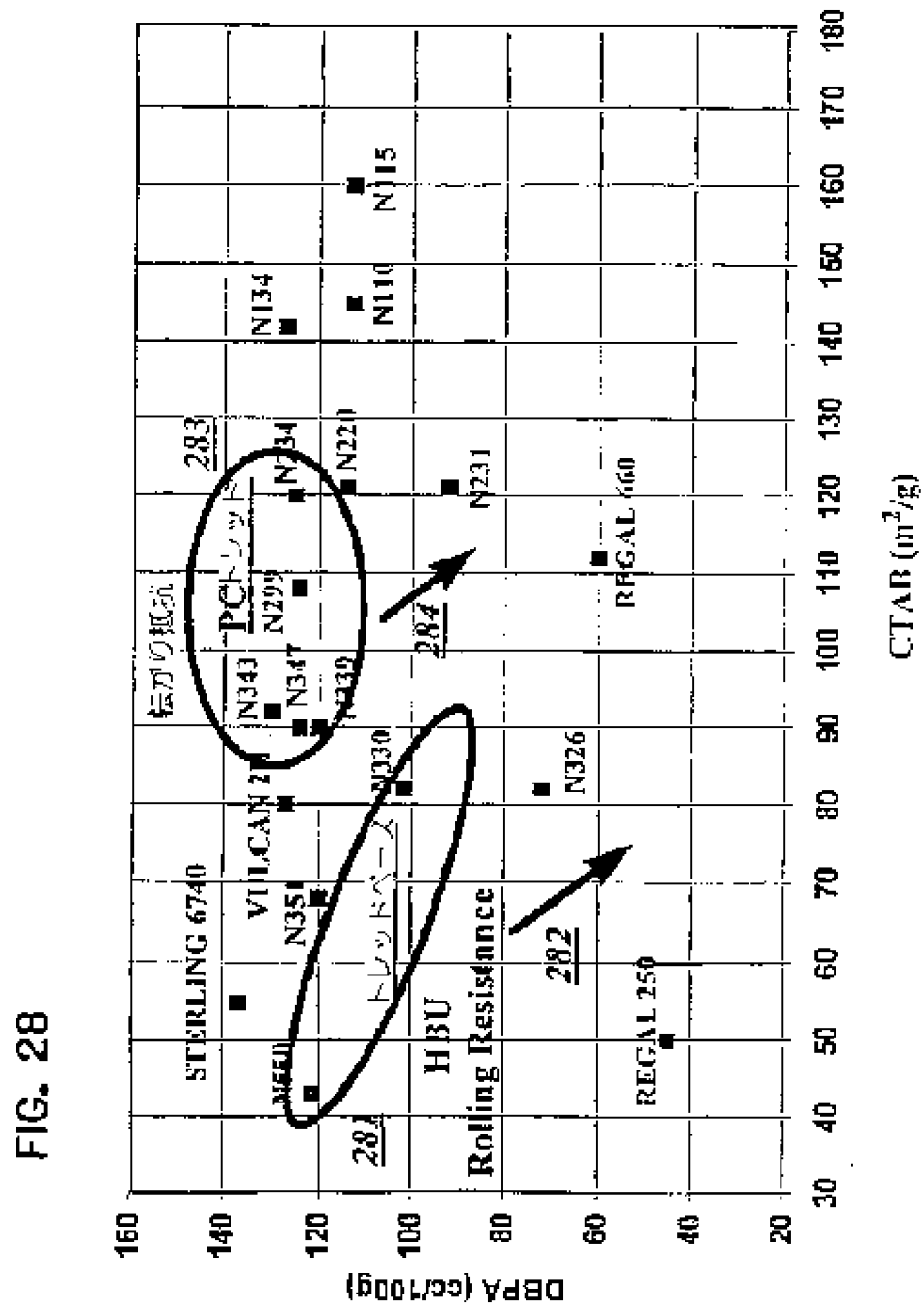
【図26】



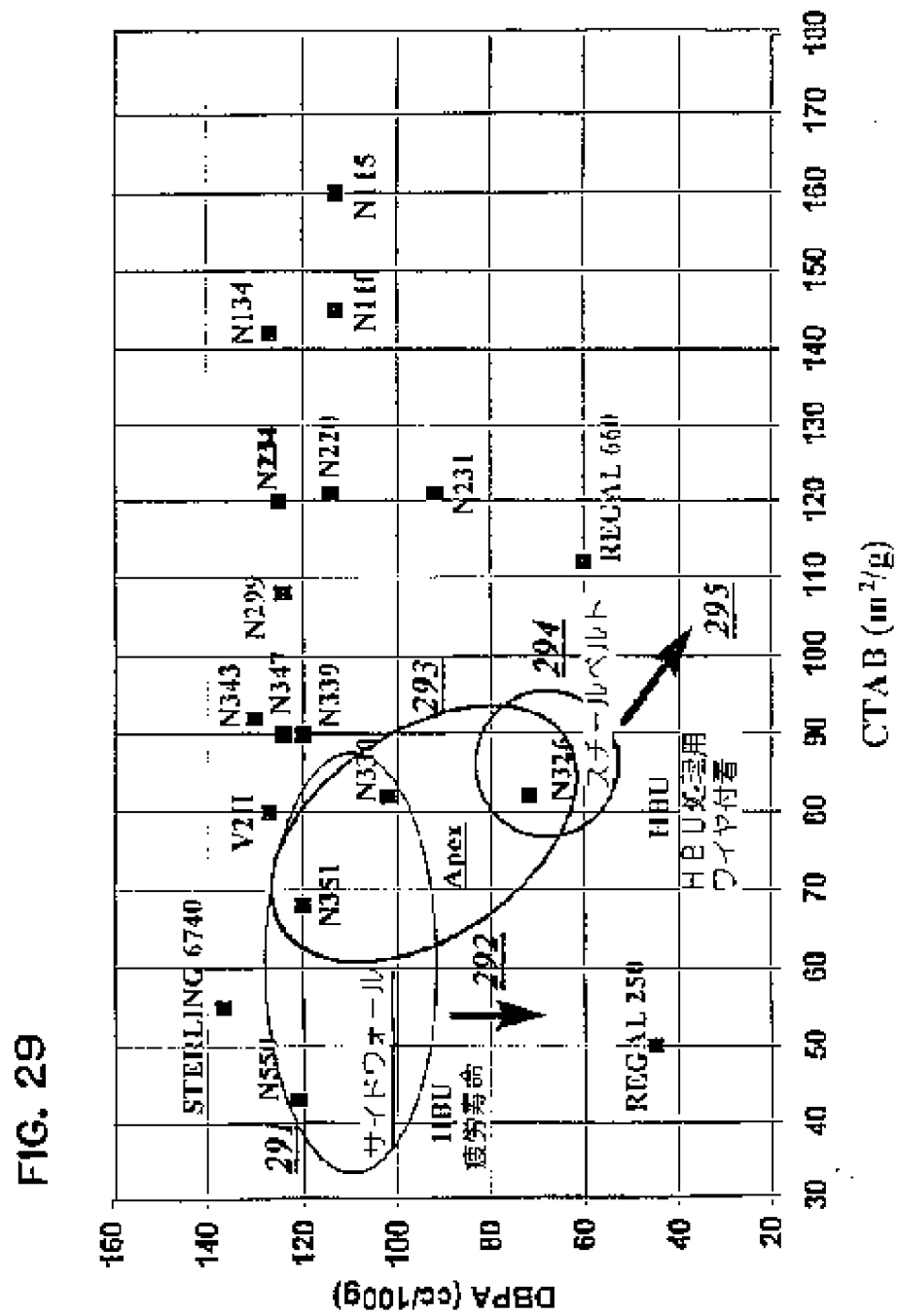
【図27】



【図28】

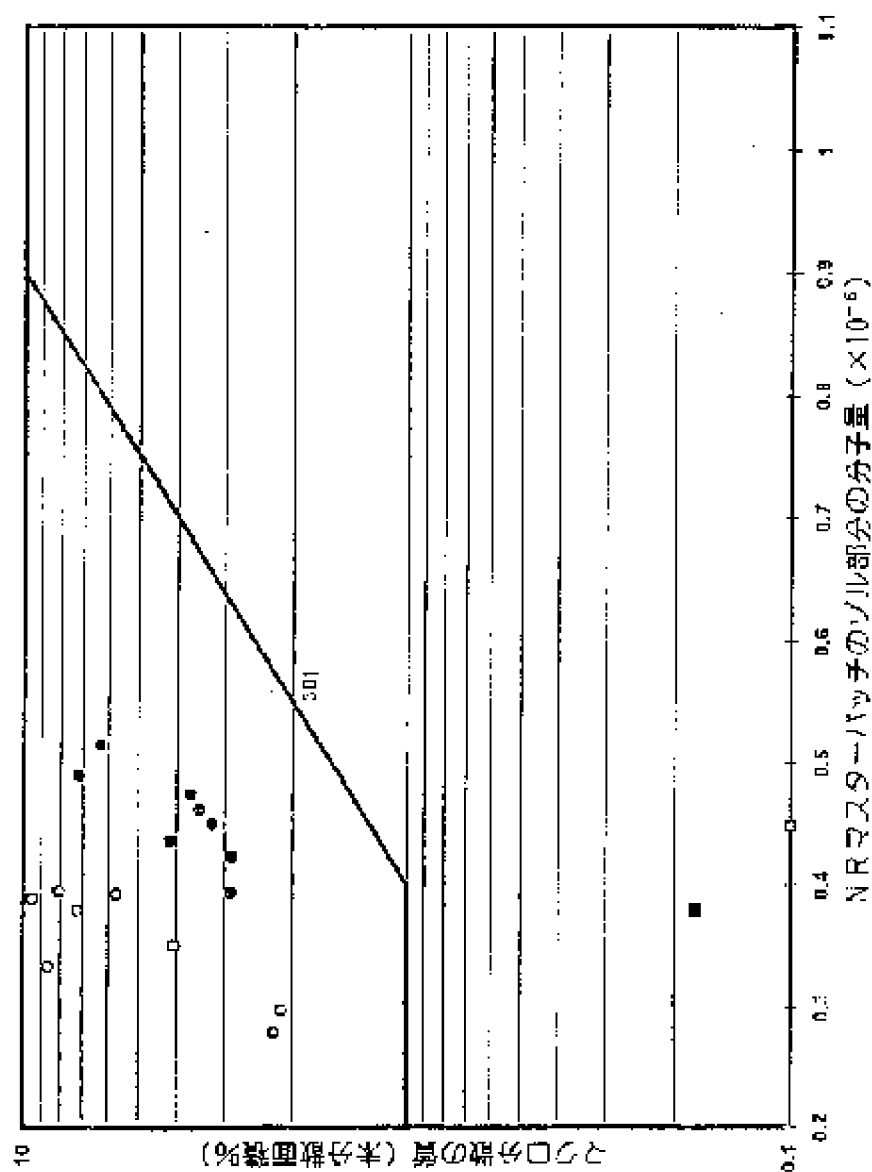


【図29】

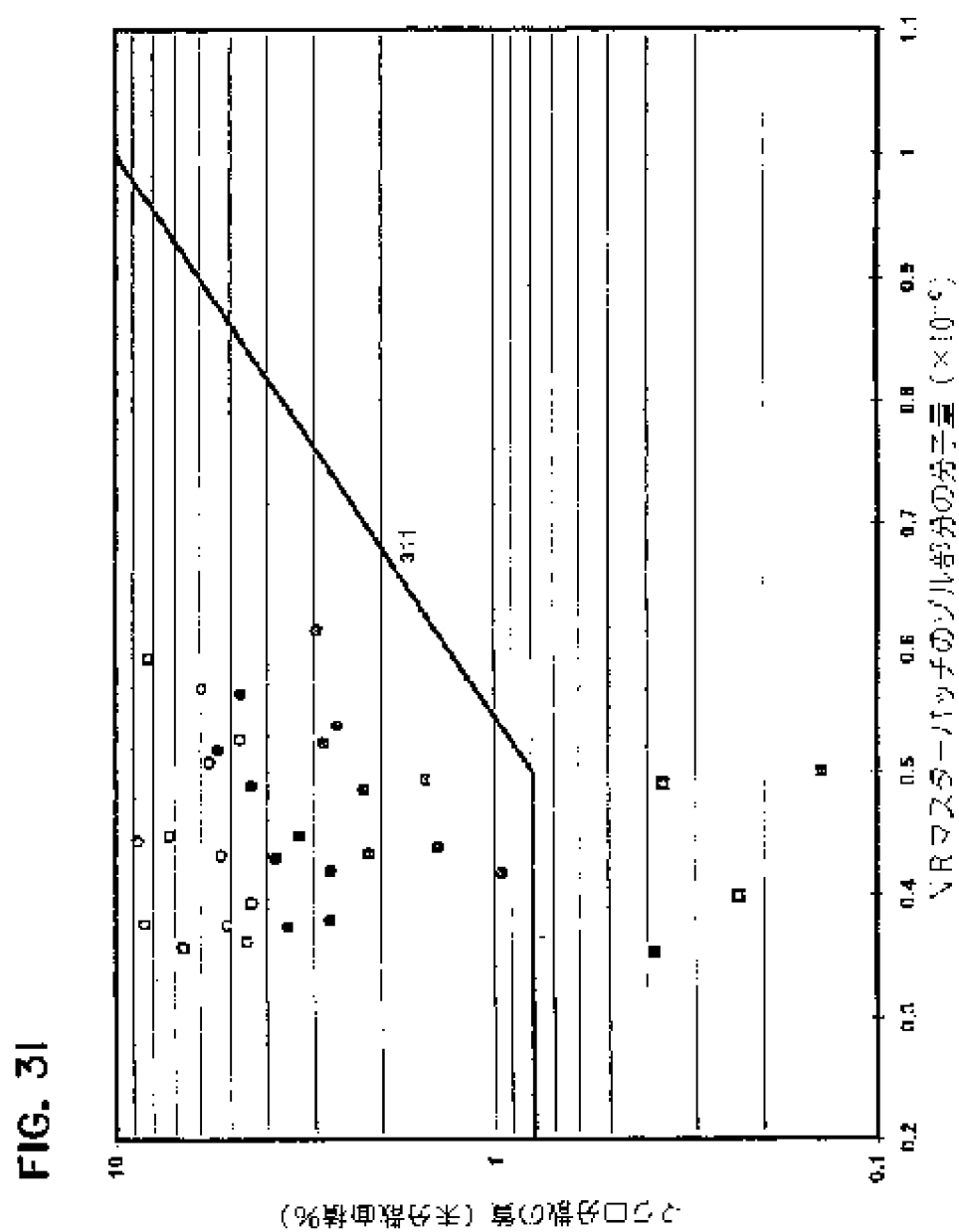


【図30】

FIG. 30



【図31】



【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. no. Application No.
PCT/US 97/35276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C15/94 B31F5/02 C08C1/15 C08J3/215 C08K3/64
C08K3/35 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) and to both national classifications and IFL.

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29B B31F C08C C08J C08K

Documents taken into account other than external documentation to the extent that they document a disclosure in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of database and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with abstract, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 63 364 B (COLUMBIAN CARBON COMPANY) 13 August 1959	1-7, 60, 99, 113
Y	see column 1, line 39 - column 4, line 16; claims 1, 2	8-50, 52, 56, 61-63, 100-104, 106-110
Y	US 4 265 949 A (KLAAS JEBBENS ET AL) 5 May 1981 see claims 1, 3, 8-10; figures 1-5	8-50, 52, 56, 61-63
Y	US 4 363 569 A (NUR GOURAK ET AL) 1 December 1981 see column 4, line 31 - line 38; claim 1; figures 1, 3; example 1	8-50, 52, 56, 61-63

- / - -

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are indicated above.

Special categories of cited documents:

- (A) document stating the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- (L) earlier documents not published or prior to the international filing date
- (U) document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or reference (prior art) (as specified)
- (O) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- (P) document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- (T) document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention
- (X) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- (Y) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- (E) document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 1997

Date of mailing of the international search report

07.11.97

Name and mailing address of the ISA,
European Patent Office, P.O. Box 16 Patentstr. 2
D-45000 Essen, Germany
Tel: +31-70 340-2000, Fax: 31 651 49001
FAX: +31-70 340-2016Authorized officer
VAN NIEJHEMUIZE O.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 97/05275

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ¹	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 403 121 A (PAUL NELSON HARE) 24 September 1968 see figure 1 ---	31-37
Y	EP 0 570 715 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 24 November 1992 see claim 1 ---	100-103
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 125 (M-142), 10 July 1982 & JP 57 053340 A (BRIDGESTONE CORP), 30 March 1982, see abstract ---	104
Y	US 5 264 290 A (PAUL TOUCHET ET AL) 23 November 1993 see example 1 ---	106
Y	US 5 119 927 A (MICHAEL BRÜGGEMANN) 9 June 1992 see claims 1, B ---	107
P,Y	US 5 558 310 A (KYOSANG LEE ET AL) 24 September 1996 see claim 1 ---	108
Y	DATABASE KPI Week 9345 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-357278 XP002036310 & JP 05 252 918 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) , 12 October 1993 see abstract ---	109
Y	US 4 917 211 A (TAKAO YAMADA ET AL) 17 April 1990 see claims 13,14,17 ---	110
A	US 1 611 378 A (AUGUST H. PETERSEN) 21 December 1926 see page 1, line 36 - line 37 see page 2, line 46 - line 22 ---	1
A	EP 0 287 392 A (LUMINIS PIV. LIMITED) 19 October 1988 see column 8, line 56 - column 9, line 5; figures 2A,2D,2E ---	8,29,30, 39-41, 43,51, 52,61-63
A	DE 16 20 918 B (INSTYTUT CHEZKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ) 9 March 1972 see column 3, line 43 - column 4, line 13; figure 2 ---	40,51

-/-

Form PCT/ISA/210 (5th Edition) of 10 November 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/US 97/05276

C/Cent. no. and DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Page(s) in claim No.
A	US 4 744 744 A (TERUHIKO SUGIMORI ET AL) 17 May 1988 see figures 8,9,11 -----	48
A	US 4 914 186 A (HELMUT NISS ET AL) 3 April 1990 see column 3, line 23 - line 30; figure 1 -----	46, 49
A	Ch 581 493 A (ESCHER WYSS AG) 15 November 1975 see figures 1,2 -----	51-53

Form 4C (1546/10) (replaces Form 4C dated 1986) (1.1.1990)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 97/05276

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos. _____ because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos. _____ because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescriptive requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos. _____ because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 14(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not have to payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos. _____.
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos. _____.

1-63, 99-111, 113

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet) (11) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 97 05776

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/

- 1.- claims 1-63, 99-111 and 113 disclose methods of producing elastomer composites, apparatus therefor, elastomer composites obtained through the aforementioned methods and products comprising these elastomer composites
- 2.- claims 64-98 disclose elastomer composites or vulcanizates characterized by their filler macro dispersion and a vulcanizate characterized by its crack growth rate in accordance with ASTM D3629-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No.

PCT/US 97/55275

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1063364 B		BE 541816 A GB 705344 A	
US 4255939 A	05-05-81	CA 1124921 A AU 526365 B AU 5098779 A DE 2948119 A FR 2461722 A GB 2053930 A,B JP 56018603 A	01-06-87 06-01-83 22-01-81 05-02-81 06-02-81 11-02-81 21-02-81
US 4393569 A	01-12-81	CA 1145896 A AU 524615 B AU 5293179 A GB 880877 A DE 2952526 A FR 2461720 A GB 2053929 A,B JP 56018602 A ZA 7906936 A	03-05-83 23-04-82 22-01-81 23-06-80 06-02-81 06-02-81 11-02-81 21-02-81 29-07-81
US 3403121 A	24-09-68	FR 1440477 A GB 1105570 A	11-08-66
EP 570715 A	24-11-93	CA 2095211 A DE 69303115 D DE 69303115 T ES 2088198 I JP 6049279 A	23-11-93 28-07-96 10-10-96 01-08-96 22-02-94
US 5264299 A	23-11-93	US 4843114 A AU 3065589 A CA 1408832 A EP 0326334 A WD 8907121 A	27-06-85 25-08-89 13-10-92 02-08-89 10-08-89
US 5119927 A	09-08-92	DE 4014850 A	14-11-91
US 5556316 A	24-08-96	NONE	

Form PCT/ISAO/10 (patent family member) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on related family members

Intern. appl. no. PCT/US 97/05275

Pub. no. as published in search report	Publication date	Intern. family member(s)	Publication date
US 4917211 A	17-04-90	JP 1174737 A JP 7062409 B	11-07-89 05-07-95
US 1611270 A	21-12-86	NONE	
EP 287392 A	19-10-88	AU 614518 B AU 1623588 A WO 8808104 A CA 1268420 A CN 1032385 A, B DE 3888222 D DE 3888222 T DK 512489 A ES 2049747 T IN 176251 A JP 2583947 T NO 173842 C US 5066867 A	05-09-91 04-11-88 20-13-88 03-09-91 12-04-89 14-04-94 16-05-94 16-13-89 01-05-94 07-03-92 15-11-90 09-02-94 29-10-91
DE 1620918 B	09-03-72	BE 686702 A CS 166082 B FR 1503523 A	15-02-67 28-02-75 08-07-68
US 4744744 A	17-05-88	JP 1698571 C JP 3065375 B JP 59172523 A JP 1698572 C JP 3065376 B JP 59174625 A CA 1241797 A EP 0120456 A US 4920850 A	23-09-92 11-10-91 29-09-84 28-09-92 11-10-91 03-10-84 05-09-88 03-10-84 27-03-90
US 4914186 A	03-04-90	CE 3712798 A EP 0288790 A JP 2533357 B JP 63984804 A	03-11-88 02-11-88 11-09-96 21-11-88
CH 581493 A	15-11-76	NONE	

Form PCT/US 97/05275 (July 1999)

フロントペーシの続き

(51)Int.Cl.	発明記号	F1	特記号(参考)
// B01F 5/02 H20K 21:00		B01F 5/02	Z
(81)指定国	EP(AE, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NF, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GR, HU, IL, IS, JP, KR, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU		
(72)発明者	ランブフ、フレデリック・エイチ、 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01821、ミラミカ、フレイブ・コッブ インフレイス		
(72)発明者	ポドブニク、イハン・ゼット、 アメリカ合衆国、ニューハンプシャー 03062、テシェア、セブン・フロックス ローブ・コート		
(72)発明者	ウエストヘザー、スニット・エイ、 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01085、ウエストフォード、レイクシオン ドライブ・ノース 65		
(72)発明者	ジョーゼン、アラン・シー、 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01944、マンデニスタ、オールド・エボ ックス・ロード 101アール		
(72)発明者	アンドリュース、マルコルム・ジェイ、 アメリカ合衆国、テキサス 77801、ブラ イアン、ローリング・ダレン 3112		

【発行日】平成13(4)月17日(2001. 4. 17)

【國際特權分類第三版】

B01F 5/02 2

.. 11 7

[illegible][illegible]

政治經濟學の基礎知識、そのほか現代政治の諸問題と政治経済学との関係について述べた。政治経済学は、政治と経済の相互の関係を研究する学問である。政治は、社会の秩序を維持し、資源を配分する行為であり、経済は、社会の生産と消費の活動を指す。政治と経済は、互いに密接な関係にある。政治は経済を規制し、経済は政治を形成する。政治経済学は、政治と経済の相互作用を理解し、社会の発展と安定に貢献する学問である。政治経済学の基礎知識は、現代政治を理解するための重要なツールである。政治経済学は、社会の秩序を維持し、資源を配分する行為であり、経済は、社会の生産と消費の活動を指す。政治と経済は、互いに密接な関係にある。政治は経済を規制し、経済は政治を形成する。政治経済学は、政治と経済の相互作用を理解し、社会の発展と安定に貢献する学問である。政治経済学の基礎知識は、現代政治を理解するための重要なツールである。

[illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible]

2007年10月26日，在“2007年中国网络生活调查”新闻发布会上，中国互联网络信息中心(CNNIC)发布了《2007年中国网络生活调查报告》。报告指出，中国网民对网络生活的满意度在不断提高，网络生活已成为中国网民生活的重要组成部分。报告还指出，中国网民对网络生活的满意度在不断提高，网络生活已成为中国网民生活的重要组成部分。

[illegible]

4. 8. 19

2:34 *

【参考文献】 1. 王德成, 王德成. 2000. 中国人口学. 北京: 中国人口出版社.

[illegible]

3. 田中：「日本経済の未来と国際化」『日本経済の未来と国際化』、日本経済新聞社、1997年。

[illegible][illegible][illegible]4. $\frac{1}{2} + \frac{1}{3} = \frac{5}{6}$

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1

• 2 50

• • • 2007 : 41%

2) 令 $f(x) = 0$, $x = 1$ 是方程 $f(x) = 0$ 的根, 故 $1 \in I_0$. 由 (1) 知 I_0 是 \mathbb{Q} 的加法子群, 故 $1 \in I_0 \Rightarrow 1 \in I_0 + I_0 = I_0$. 故 I_0 是 \mathbb{Q} 的加法子群.

$$S_{\text{eff}} = 12.1 \pm 0.3 \text{ (stat)} \pm 1.0 \text{ (syst)} \pm 1.5 \text{ (th)} \text{ fb}.$$

1 23 300 043 4 55 20810

[illegible]

6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 84

[1] J. J. Burge and J. D. M. R. Jones.

● 編集 宇田 重

2015 21 3

For your information, ESI is called in 1967 and 1971 as a 2nd and 3rd round, then in 1973, 1974 and 1975, then in 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 26

• $\gamma = 1.4$ for air

1. $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2$ and $\mathcal{H}_1 \cap \mathcal{H}_2 = \{0\}$ if and only if \mathcal{H}_1 and \mathcal{H}_2 are linearly independent.

4. $\mathcal{A} \subseteq \mathcal{B} \Rightarrow \mathcal{A} \subseteq \mathcal{C}$

[illegible]² 在《漢書》中，「匈奴」是「胡」的複稱，「胡」是「匈奴」的簡稱。

1. 在“ ”处填上适当的词语。

[illegible]

11. 2016. 12. 15. (수) 17:00 ~ 18:00

2010年12月15日

1. 2010年10月1日，甲公司以每股10元的价格购入乙公司普通股股票10000股，占乙公司普通股股本总额的10%。假定甲公司准备长期持有乙公司股票，且乙公司不存在优先股。

（1）中国、日本和美国的贸易政策，在太平洋地区，尤其是东亚地区，都起着举足轻重的作用。美国在 1990 年 10 月 1 日，正式宣布在东亚地区，实行贸易自由化政策。日本在 1990 年 10 月 1 日，正式宣布在东亚地区，实行贸易自由化政策。中国也在 1990 年 10 月 1 日，正式宣布在东亚地区，实行贸易自由化政策。这些政策的实施，将极大地促进东亚地区的贸易自由化，也将极大地促进东亚地区的经济合作。

子系统的。因此, 从程序与数据以及子系统与子系统的角度来看, 一个完整的系统应该由一个控制子系统和若干个被控子系统组成。在控制子系统中, 控制程序是控制子系统的核心, 它负责协调和控制整个系统的运行。被控子系统则是受控制子系统的控制, 完成具体的控制任务。这种结构使得系统具有高度的灵活性和可扩展性, 能够适应不同的控制需求和环境变化。

$$\frac{1}{2} \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

• 4 月 27 日

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 84

3. 参考文献: [1] 王德成. 中国城市人口地理学. 北京: 商务印书馆, 1995: 100-101.

... 金幣 + 元寶 50,000 元 17:30 18:00 50 元

75.45

[illegible]

例. 元音 α 在 α 和 β 之间的发音

| 項目 | Code | Qty | Unit | Price | Amount | Unit |
|--------|------|------|------|-------|--------|------|
| 1. 材料費 | 100 | 100 | 円 | 100 | 100 | 円 |
| 2. 労務費 | 200 | 200 | 円 | 200 | 200 | 円 |
| 3. 経費 | 300 | 300 | 円 | 300 | 300 | 円 |
| 4. 利益 | 400 | 400 | 円 | 400 | 400 | 円 |
| 5. 合計 | 1000 | 1000 | 円 | 1000 | 1000 | 円 |

* 464 E - 107-98 LEPOL, 10/20/98 0.770

1. 2007年12月31日, 某公司“应付账款”科目所属各明细科目的期末贷方余额如下: 应付账款——甲企业150000元, 应付账款——乙企业200000元, 应付账款——丙企业350000元, 应付账款——丁企业450000元。该公司2007年12月31日资产负债表“应付账款”项目应填列的金额为()元。
 A. 1000000 B. 1100000 C. 1150000 D. 1200000

59 20 10 10 10 10

| 項目 | 金額 |
|----|-----|
| 現金 | 100 |
| 預金 | 100 |
| 債権 | 100 |
| 負債 | 100 |
| 資本 | 100 |
| 利益 | 100 |
| 損失 | 100 |
| 費用 | 100 |
| 収入 | 100 |
| 支出 | 100 |
| 増減 | 100 |
| 合計 | 100 |

Table 1

| Case | Local 100% Efficacy | | | | | | |
|------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| | R0 | | | R0 = 2 | | | I (%) |
| | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | |
| 1 | 100 | | | 100 | | | |
| 2 | 100 | | | 100 | | | |
| 3 | 100 | | | 100 | | | |
| 4 | 100 | | | 100 | | | |
| 5 | 100 | | | 100 | | | |
| 6 | 100 | | | 100 | | | |
| 7 | 100 | | | 100 | | | |
| 8 | 100 | | | 100 | | | |
| 9 | 100 | | | 100 | | | |
| 10 | 100 | | | 100 | | | |
| 11 | 100 | | | 100 | | | |
| 12 | 100 | | | 100 | | | |
| 13 | 100 | | | 100 | | | |
| 14 | 100 | | | 100 | | | |
| 15 | 100 | | | 100 | | | |
| 16 | 100 | | | 100 | | | |
| 17 | 100 | | | 100 | | | |
| 18 | 100 | | | 100 | | | |
| 19 | 100 | | | 100 | | | |
| 20 | 100 | | | 100 | | | |
| 21 | 100 | | | 100 | | | |
| 22 | 100 | | | 100 | | | |
| 23 | 100 | | | 100 | | | |
| 24 | 100 | | | 100 | | | |
| 25 | 100 | | | 100 | | | |
| 26 | 100 | | | 100 | | | |
| 27 | 100 | | | 100 | | | |
| 28 | 100 | | | 100 | | | |
| 29 | 100 | | | 100 | | | |
| 30 | 100 | | | 100 | | | |

Table 2

| Case | Local 100% Efficacy | | | | | | |
|------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| | R0 | | | R0 = 2 | | | I (%) |
| | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | |
| 1 | 100 | | | 100 | | | |
| 2 | 100 | | | 100 | | | |
| 3 | 100 | | | 100 | | | |
| 4 | 100 | | | 100 | | | |
| 5 | 100 | | | 100 | | | |
| 6 | 100 | | | 100 | | | |
| 7 | 100 | | | 100 | | | |
| 8 | 100 | | | 100 | | | |
| 9 | 100 | | | 100 | | | |
| 10 | 100 | | | 100 | | | |
| 11 | 100 | | | 100 | | | |
| 12 | 100 | | | 100 | | | |
| 13 | 100 | | | 100 | | | |
| 14 | 100 | | | 100 | | | |
| 15 | 100 | | | 100 | | | |
| 16 | 100 | | | 100 | | | |
| 17 | 100 | | | 100 | | | |
| 18 | 100 | | | 100 | | | |
| 19 | 100 | | | 100 | | | |
| 20 | 100 | | | 100 | | | |
| 21 | 100 | | | 100 | | | |
| 22 | 100 | | | 100 | | | |
| 23 | 100 | | | 100 | | | |
| 24 | 100 | | | 100 | | | |
| 25 | 100 | | | 100 | | | |
| 26 | 100 | | | 100 | | | |
| 27 | 100 | | | 100 | | | |
| 28 | 100 | | | 100 | | | |
| 29 | 100 | | | 100 | | | |
| 30 | 100 | | | 100 | | | |

Table 3

| Case | Local 100% Efficacy | | | | | | |
|------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| | R0 | | | R0 = 2 | | | I (%) |
| | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | |
| 1 | 100 | | | 100 | | | |
| 2 | 100 | | | 100 | | | |
| 3 | 100 | | | 100 | | | |
| 4 | 100 | | | 100 | | | |
| 5 | 100 | | | 100 | | | |
| 6 | 100 | | | 100 | | | |
| 7 | 100 | | | 100 | | | |
| 8 | 100 | | | 100 | | | |
| 9 | 100 | | | 100 | | | |
| 10 | 100 | | | 100 | | | |
| 11 | 100 | | | 100 | | | |
| 12 | 100 | | | 100 | | | |
| 13 | 100 | | | 100 | | | |
| 14 | 100 | | | 100 | | | |
| 15 | 100 | | | 100 | | | |
| 16 | 100 | | | 100 | | | |
| 17 | 100 | | | 100 | | | |
| 18 | 100 | | | 100 | | | |
| 19 | 100 | | | 100 | | | |
| 20 | 100 | | | 100 | | | |
| 21 | 100 | | | 100 | | | |
| 22 | 100 | | | 100 | | | |
| 23 | 100 | | | 100 | | | |
| 24 | 100 | | | 100 | | | |
| 25 | 100 | | | 100 | | | |
| 26 | 100 | | | 100 | | | |
| 27 | 100 | | | 100 | | | |
| 28 | 100 | | | 100 | | | |
| 29 | 100 | | | 100 | | | |
| 30 | 100 | | | 100 | | | |

Table 4

| Case | Local 100% Efficacy | | | | | | |
|------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| | R0 | | | R0 = 2 | | | I (%) |
| | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | Pre-1970 | |
| 1 | 100 | | | 100 | | | |
| 2 | 100 | | | 100 | | | |
| 3 | 100 | | | 100 | | | |
| 4 | 100 | | | 100 | | | |
| 5 | 100 | | | 100 | | | |
| 6 | 100 | | | 100 | | | |
| 7 | 100 | | | 100 | | | |
| 8 | 100 | | | 100 | | | |
| 9 | 100 | | | 100 | | | |
| 10 | 100 | | | 100 | | | |
| 11 | 100 | | | 100 | | | |
| 12 | 100 | | | 100 | | | |
| 13 | 100 | | | 100 | | | |
| 14 | 100 | | | 100 | | | |
| 15 | 100 | | | 100 | | | |
| 16 | 100 | | | 100 | | | |
| 17 | 100 | | | 100 | | | |
| 18 | 100 | | | 100 | | | |
| 19 | 100 | | | 100 | | | |
| 20 | 100 | | | 100 | | | |
| 21 | 100 | | | 100 | | | |
| 22 | 100 | | | 100 | | | |
| 23 | 100 | | | 100 | | | |
| 24 | 100 | | | 100 | | | |
| 25 | 100 | | | 100 | | | |
| 26 | 100 | | | 100 | | | |
| 27 | 100 | | | 100 | | | |
| 28 | 100 | | | 100 | | | |
| 29 | 100 | | | 100 | | | |
| 30 | 100 | | | 100 | | | |

| Table 1 (a) | | | | Table 1 (b) | | | |
|-------------|-----------------|------|------|-------------|-----------------|------|------|
| Case | SARF (logistic) | | | Case | SARF (logistic) | | |
| | RMSE | | | | RMSE | | |
| | RMSE | RMSE | RMSE | | RMSE | RMSE | RMSE |
| 1 | | 291 | | 1 | | 207 | |
| 2 | | 277 | | 2 | | 277 | |
| 3 | | 279 | | 3 | | 261 | |
| 4 | | 319 | | 4 | | 281 | |
| 5 | 312 | 313 | 0.26 | 5 | 325 | 317 | 0.21 |
| 6 | 331 | 346 | 0.18 | 6 | 337 | 341 | 0.16 |
| 7 | 311 | 325 | 0.11 | 7 | 312 | 321 | 0.11 |
| 8 | 315 | 326 | 0.15 | 8 | 304 | 309 | 0.04 |
| 9 | 316 | 329 | 0.08 | 9 | 321 | 323 | 0.03 |
| 10 | 317 | 321 | 0.09 | 10 | 322 | 323 | 0.01 |
| 11 | 316 | 324 | 0.17 | 11 | 315 | 321 | 0.02 |
| 12 | 318 | 329 | 0.11 | 12 | 319 | 327 | 0.07 |
| 13 | 318 | 328 | 0.11 | 13 | 319 | 327 | 0.07 |
| 14 | 321 | 332 | 0.11 | 14 | 320 | 327 | 0.07 |
| 15 | 321 | 332 | 0.11 | 15 | 320 | 327 | 0.07 |
| 16 | 321 | 332 | 0.11 | 16 | 320 | 327 | 0.07 |
| 17 | 321 | 332 | 0.11 | 17 | 320 | 327 | 0.07 |
| 18 | 321 | 332 | 0.11 | 18 | 320 | 327 | 0.07 |
| 19 | 321 | 332 | 0.11 | 19 | 320 | 327 | 0.07 |
| 20 | 321 | 332 | 0.11 | 20 | 320 | 327 | 0.07 |
| 21 | 321 | 332 | 0.11 | 21 | 320 | 327 | 0.07 |
| 22 | 321 | 332 | 0.11 | 22 | 320 | 327 | 0.07 |
| 23 | 321 | 332 | 0.11 | 23 | 320 | 327 | 0.07 |
| 24 | 321 | 332 | 0.11 | 24 | 320 | 327 | 0.07 |
| 25 | 321 | 332 | 0.11 | 25 | 320 | 327 | 0.07 |
| 26 | 321 | 332 | 0.11 | 26 | 320 | 327 | 0.07 |
| 27 | 321 | 332 | 0.11 | 27 | 320 | 327 | 0.07 |
| 28 | 321 | 332 | 0.11 | 28 | 320 | 327 | 0.07 |
| 29 | 321 | 332 | 0.11 | 29 | 320 | 327 | 0.07 |
| 30 | 321 | 332 | 0.11 | 30 | 320 | 327 | 0.07 |

| Table 1. (continued) | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Hybrid DMR-3 parameters | | | | | | | | | |
| Point | DMR-3 | | | DMR-3 | | | DMR-3 | | |
| | DMR-3 | DMR-3 | DMR-3 | DMR-3 | DMR-3 | DMR-3 | DMR-3 | DMR-3 | DMR-3 |
| DMR-3 | 100 | | | 100 | | | 100 | | |
| DMR-3 | 90 | | | 90 | | | 90 | | |
| DMR-3 | 80 | | | 80 | | | 80 | | |
| DMR-3 | 70 | | | 70 | | | 70 | | |
| DMR-3 | 60 | | | 60 | | | 60 | | |
| DMR-3 | 50 | | | 50 | | | 50 | | |
| DMR-3 | 40 | | | 40 | | | 40 | | |
| DMR-3 | 30 | | | 30 | | | 30 | | |
| DMR-3 | 20 | | | 20 | | | 20 | | |
| DMR-3 | 10 | | | 10 | | | 10 | | |
| DMR-3 | 0 | | | 0 | | | 0 | | |
| DMR-3 | 10 | | | 10 | | | 10 | | |
| DMR-3 | 20 | | | 20 | | | 20 | | |
| DMR-3 | 30 | | | 30 | | | 30 | | |
| DMR-3 | 40 | | | 40 | | | 40 | | |
| DMR-3 | 50 | | | 50 | | | 50 | | |
| DMR-3 | 60 | | | 60 | | | 60 | | |
| DMR-3 | 70 | | | 70 | | | 70 | | |
| DMR-3 | 80 | | | 80 | | | 80 | | |
| DMR-3 | 90 | | | 90 | | | 90 | | |
| DMR-3 | 100 | | | 100 | | | 100 | | |
| DMR-3 | 110 | | | 110 | | | 110 | | |
| DMR-3 | 120 | | | 120 | | | 120 | | |
| DMR-3 | 130 | | | 130 | | | 130 | | |
| DMR-3 | 140 | | | 140 | | | 140 | | |
| DMR-3 | 150 | | | 150 | | | 150 | | |
| DMR-3 | 160 | | | 160 | | | 160 | | |
| DMR-3 | 170 | | | 170 | | | 170 | | |
| DMR-3 | 180 | | | 180 | | | 180 | | |
| DMR-3 | 190 | | | 190 | | | 190 | | |
| DMR-3 | 200 | | | 200 | | | 200 | | |
| DMR-3 | 210 | | | 210 | | | 210 | | |
| DMR-3 | 220 | | | 220 | | | 220 | | |
| DMR-3 | 230 | | | 230 | | | 230 | | |
| DMR-3 | 240 | | | 240 | | | 240 | | |
| DMR-3 | 250 | | | 250 | | | 250 | | |
| DMR-3 | 260 | | | 260 | | | 260 | | |
| DMR-3 | 270 | | | 270 | | | 270 | | |
| DMR-3 | 280 | | | 280 | | | 280 | | |
| DMR-3 | 290 | | | 290 | | | 290 | | |
| DMR-3 | 300 | | | 300 | | | 300 | | |
| DMR-3 | 310 | | | 310 | | | 310 | | |
| DMR-3 | 320 | | | 320 | | | 320 | | |
| DMR-3 | 330 | | | 330 | | | 330 | | |
| DMR-3 | 340 | | | 340 | | | 340 | | |
| DMR-3 | 350 | | | 350 | | | 350 | | |
| DMR-3 | 360 | | | 360 | | | 360 | | |
| DMR-3 | 370 | | | 370 | | | 370 | | |
| DMR-3 | 380 | | | 380 | | | 380 | | |
| DMR-3 | 390 | | | 390 | | | 390 | | |
| DMR-3 | 400 | | | 400 | | | 400 | | |
| DMR-3 | 410 | | | 410 | | | 410 | | |
| DMR-3 | 420 | | | 420 | | | 420 | | |
| DMR-3 | 430 | | | 430 | | | 430 | | |
| DMR-3 | 440 | | | 440 | | | 440 | | |
| DMR-3 | 450 | | | 450 | | | 450 | | |
| DMR-3 | 460 | | | 460 | | | 460 | | |
| DMR-3 | 470 | | | 470 | | | 470 | | |
| DMR-3 | 480 | | | 480 | | | 480 | | |
| DMR-3 | 490 | | | 490 | | | 490 | | |
| DMR-3 | 500 | | | 500 | | | 500 | | |
| DMR-3 | 510 | | | 510 | | | 510 | | |
| DMR-3 | 520 | | | 520 | | | 520 | | |
| DMR-3 | 530 | | | 530 | | | 530 | | |
| DMR-3 | 540 | | | 540 | | | 540 | | |
| DMR-3 | 550 | | | 550 | | | 550 | | |
| DMR-3 | 560 | | | 560 | | | 560 | | |
| DMR-3 | 570 | | | 570 | | | 570 | | |
| DMR-3 | 580 | | | 580 | | | 580 | | |
| DMR-3 | 590 | | | 590 | | | 590 | | |
| DMR-3 | 600 | | | 600 | | | 600 | | |
| DMR-3 | 610 | | | 610 | | | 610 | | |
| DMR-3 | 620 | | | 620 | | | 620 | | |
| DMR-3 | 630 | | | 630 | | | 630 | | |
| DMR-3 | 640 | | | 640 | | | 640 | | |
| DMR-3 | 650 | | | 650 | | | 650 | | |
| DMR-3 | 660 | | | 660 | | | 660 | | |
| DMR-3 | 670 | | | 670 | | | 670 | | |
| DMR-3 | 680 | | | 680 | | | 680 | | |
| DMR-3 | 690 | | | 690 | | | 690 | | |
| DMR-3 | 700 | | | 700 | | | 700 | | |
| DMR-3 | 710 | | | 710 | | | 710 | | |
| DMR-3 | 720 | | | 720 | | | 720 | | |
| DMR-3 | 730 | | | 730 | | | 730 | | |
| DMR-3 | 740 | | | 740 | | | 740 | | |
| DMR-3 | 750 | | | 750 | | | 750 | | |
| DMR-3 | 760 | | | 760 | | | 760 | | |
| DMR-3 | 770 | | | 770 | | | 770 | | |
| DMR-3 | 780 | | | 780 | | | 780 | | |
| DMR-3 | 790 | | | 790 | | | 790 | | |
| DMR-3 | 800 | | | 800 | | | 800 | | |
| DMR-3 | 810 | | | 810 | | | 810 | | |
| DMR-3 | 820 | | | 820 | | | 820 | | |
| DMR-3 | 830 | | | 830 | | | 830 | | |
| DMR-3 | 840 | | | 840 | | | 840 | | |
| DMR-3 | 850 | | | 850 | | | 850 | | |
| DMR-3 | 860 | | | 860 | | | 860 | | |
| DMR-3 | 870 | | | 870 | | | 870 | | |
| DMR-3 | 880 | | | 880 | | | 880 | | |
| DMR-3 | 890 | | | 890 | | | 890 | | |
| DMR-3 | 900 | | | 900 | | | 900 | | |
| DMR-3 | 910 | | | 910 | | | 910 | | |
| DMR-3 | 920 | | | 920 | | | 920 | | |
| DMR-3 | 930 | | | 930 | | | 930 | | |
| DMR-3 | 940 | | | 940 | | | 940 | | |
| DMR-3 | 950 | | | 950 | | | 950 | | |
| DMR-3 | 960 | | | 960 | | | 960 | | |
| DMR-3 | 970 | | | 970 | | | 970 | | |
| DMR-3 | 980 | | | 980 | | | 980 | | |
| DMR-3 | 990 | | | 990 | | | 990 | | |
| DMR-3 | 1000 | | | 1000 | | | 1000 | | |

| TABLE 1 | | | | | | | | | |
|---------|------------|--------|-------|-------------|--------|-------|------------|--------|-------|
| Run | Input Data | | | Output Data | | | Error Data | | |
| | Test | | | Train | | | Test | | |
| | Input | Output | Error | Input | Output | Error | Input | Output | Error |
| 1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 |
| 3 | 0.2 | 0.2 | 0.0 | 0.2 | 0.2 | 0.0 | 0.2 | 0.2 | 0.0 |
| 4 | 0.3 | 0.3 | 0.0 | 0.3 | 0.3 | 0.0 | 0.3 | 0.3 | 0.0 |
| 5 | 0.4 | 0.4 | 0.0 | 0.4 | 0.4 | 0.0 | 0.4 | 0.4 | 0.0 |
| 6 | 0.5 | 0.5 | 0.0 | 0.5 | 0.5 | 0.0 | 0.5 | 0.5 | 0.0 |
| 7 | 0.6 | 0.6 | 0.0 | 0.6 | 0.6 | 0.0 | 0.6 | 0.6 | 0.0 |
| 8 | 0.7 | 0.7 | 0.0 | 0.7 | 0.7 | 0.0 | 0.7 | 0.7 | 0.0 |
| 9 | 0.8 | 0.8 | 0.0 | 0.8 | 0.8 | 0.0 | 0.8 | 0.8 | 0.0 |
| 10 | 0.9 | 0.9 | 0.0 | 0.9 | 0.9 | 0.0 | 0.9 | 0.9 | 0.0 |
| 11 | 1.0 | 1.0 | 0.0 | 1.0 | 1.0 | 0.0 | 1.0 | 1.0 | 0.0 |

[illegible]

[illegible][illegible]

● 2013 年 12 月 1 日起实施。

[illegible][illegible]

表 10-1 中, $\alpha_1 = 0.05$, 故 $\alpha_2 = 0.05$ 。因此, 原假设 H_0 为真时, $\alpha = 0.05$ 。

| 項目 | 1990年 | 1991年 | 1992年 | 1993年 | 1994年 | 1995年 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. 財政 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 2. 行政 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 3. 教育 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 4. 保健 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 5. 文化 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 6. 環境 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 7. 交通 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 8. 産業 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 9. 社会 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 10. 国際 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 11. その他 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

「現代の日本」をテーマとして、1994年10月10日（水）午後7時30分、NHK総合テレビで放送された。この番組は、NHKの「現代の日本」シリーズの第1作として制作された。この番組は、NHKの「現代の日本」シリーズの第1作として制作された。この番組は、NHKの「現代の日本」シリーズの第1作として制作された。

Abstract: The purpose of this study was to investigate the effect of a 12-week training program on the physical and psychological health of elderly people. The study was conducted in a community center in a city in the north of Iran. The participants were 30 elderly people (15 men and 15 women) aged 65 and above. They were divided into two groups: a control group and an experimental group. The experimental group participated in a 12-week training program consisting of aerobic exercises, strength training, and flexibility exercises. The control group did not participate in any training program. The physical health of the participants was measured using a series of tests including a 6-minute walk test, a 30-second chair stand test, and a handgrip strength test. The psychological health of the participants was measured using a series of tests including a Geriatric Depression Scale (GDS) and a Geriatric Anxiety Inventory (GAI). The results of the study showed that the experimental group had significantly better physical and psychological health than the control group after 12 weeks of training. The findings of this study suggest that a 12-week training program can improve the physical and psychological health of elderly people.

また、 \mathcal{H}_1 の基底 $\{e_1, \dots, e_n\}$ を用いて、 \mathcal{H}_1 の任意の元 x は、 $x = \sum_{i=1}^n \langle x, e_i \rangle e_i$ と表すことができる。ここで、 $\langle x, e_i \rangle$ は x と e_i の内積である。

[illegible]

著者 山本 隆夫 (Yamamoto Takao) 京都府立総合政策研究所
〒604-8681 京都府京都市下京区上田町1-1
E-mail: takao@kpu.ac.jp

[illegible]

同时,在“一带一路”倡议推动下,我国与沿线国家贸易往来日益密切,贸易便利化程度不断提高。我国与沿线国家贸易往来日益密切,贸易便利化程度不断提高。我国与沿线国家贸易往来日益密切,贸易便利化程度不断提高。

[illegible]
$$R_{\text{eff}} = 2.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

17.46 4.0% 1.75

[illegible]

14. $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} = \frac{1}{2^n}$ $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} = \frac{1}{2^n}$ $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} = \frac{1}{2^n}$

[illegible][illegible]

— 222 —

| 項目 | 1997年
1月1日 | 1997年
12月31日 | 1997年
1月1日 | 1997年
12月31日 | 1997年
1月1日 | 1997年
12月31日 | 1997年
1月1日 | 1997年
12月31日 |
|----------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|
| 現金及現金等價物 | 10,000 | 12,000 | 10,000 | 12,000 | 10,000 | 12,000 | 10,000 | 12,000 |
| 短期投資 | 20,000 | 25,000 | 20,000 | 25,000 | 20,000 | 25,000 | 20,000 | 25,000 |
| 應收帳款 | 30,000 | 35,000 | 30,000 | 35,000 | 30,000 | 35,000 | 30,000 | 35,000 |
| 存貨 | 40,000 | 45,000 | 40,000 | 45,000 | 40,000 | 45,000 | 40,000 | 45,000 |
| 固定資產 | 50,000 | 55,000 | 50,000 | 55,000 | 50,000 | 55,000 | 50,000 | 55,000 |
| 負債 | 60,000 | 65,000 | 60,000 | 65,000 | 60,000 | 65,000 | 60,000 | 65,000 |
| 股東權益 | 70,000 | 75,000 | 70,000 | 75,000 | 70,000 | 75,000 | 70,000 | 75,000 |

| 項目別 | 金額 | 金額 | 金額 | 金額 |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 項目別 | 金額 | 金額 | 金額 | 金額 |
| 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 2 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 3 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 4 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 5 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 6 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 7 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 8 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 9 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 10 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 11 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 12 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 13 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 14 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 15 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 16 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 17 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 18 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 19 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 20 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 21 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 22 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 23 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 24 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 25 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 26 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 27 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 28 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 29 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 30 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 31 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 32 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 33 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 34 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 35 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 36 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 37 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 38 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 39 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 40 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 41 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 42 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 43 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 44 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 45 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 46 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 47 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 48 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 49 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 50 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 51 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 52 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 53 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 54 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 55 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 56 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 57 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 58 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 59 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 60 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 61 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 62 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 63 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 64 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 65 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 66 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 67 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 68 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 69 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 70 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 71 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 72 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 73 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 74 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 75 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 76 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 77 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 78 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 79 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 80 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 81 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 82 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 83 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 84 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 85 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 86 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 87 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 88 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 89 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 90 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |

このように、我が国は、国際社会に貢献する、多岐にわたる分野において、国際機関、非政府組織、日本企業等と協力して、さまざまな活動を実施している。また、国際機関、非政府組織、日本企業等と協力して、さまざまな活動を実施している。また、国際機関、非政府組織、日本企業等と協力して、さまざまな活動を実施している。

2. $\tau = \text{kon} \cdot \Delta t = 10^{-10} \text{ s} \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} = 10^{-1} \text{ s}$

1. 4. 2014 11:27

$$:H^{1,\dots,1}_\alpha \subset L^2(\mathbb{R}^n)^{\otimes n} \xrightarrow{\mathcal{F}} L^2_\alpha(\mathbb{R}^n)^{\otimes n} \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} :H^{1,\dots,1}_\alpha$$

2016年10月10日 星期一 10:10

1991年，中国开始实行“以房养老”政策，即允许老年人将自有住房抵押给银行，按月领取养老金。这一政策旨在解决老年人的住房问题，同时为银行提供稳定的抵押物。然而，由于当时房地产市场尚不成熟，银行对房产抵押的风险评估能力有限，导致政策实施效果不佳。随着中国房地产市场的快速发展，银行对房产抵押的风险评估能力得到了显著提升，为“以房养老”政策的进一步推广奠定了基础。

因此，在研究过程中，有必要对如何进一步改进和完善教学方法，提高教师的教学能力和教学水平进行探索。在研究过程中，我们采用了问卷调查、访谈、观察等多种研究方法，收集了大量的数据。通过对数据的分析，我们发现，教师在教学过程中普遍存在一些问题，如教学方法单一、缺乏互动、评价方式不合理等。针对这些问题，我们提出了一些改进建议，如采用多元化的教学方法、增加课堂互动、建立科学的评价体系等。这些建议旨在提高教师的教学质量，促进学生的全面发展。最后，我们总结了研究的结论，并展望了未来的研究方向。

2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 2597 2598 2599 2600 2601 2602 2603 2604 2605 2606 2607 2608 2609 2610 2611 2612 2613 2614 2615 2616 2617 2618 2619 2620 2621 2622 2623 2624 2625 2626 2627 2628 2629 2630 2631 2632 2633 2634 2635 2636 2637 2638 2639 2640 2641 2642 2643 2644 2645 2646 2647 2648 2649 2650 2651 2652 2653 2654 2655 2656 2657 2658 2659 2660 2661 2662 2663 2664 2665 2666 2667 2668 2669 2670 2671 2672 2673 2674 2675 2676 2677 2678 2679 2680 2681 2682 2683 2684 2685 2686 2687 2688 2689 2690 2691 2692 2693 2694 2695 2696 2697 2698 2699 2700 2701 2702 2703 2704 2705 2706 2707 2708 2709 2710 2711 2712 2713 2714 2715 2716 2717 2718 2719 2720 2721 2722 2723 2724 2725 2726 2727 2728 2729 2730 2731 2732 2733 2734 2735 2736 2737 2738 2739 2740 2741 2742 2743 2744 2745 2746 2747 2748 2749 2750 2751 2752 2753 2754 2755 2756 2757 2758 2759 2760 2761 2762 2763 2764 2765 2766 2767 2768 2769 2770 2771 2772 2773 2774 2775 2776 2777 2778 2779 2780 2781 2782 2783 2784 2785 2786 2787 2788 2789 2790 2791 2792 2793 2794 2795 2796 2797 2798 2799 2800 2801 2802 2803 2804 2805 2806 2807 2808 2809 2810 2811 2812 2813 2814 2815 2816 2817 2818

$$d\theta_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \frac{1}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{d\theta} d\theta = \frac{1}{2} d\theta$$

1992). The results of the χ^2 test = 16.11, $df = 1$, $p < 0.05$.

[illegible]

2002年，在《臺灣省教育廳公告》中，將「臺灣省立美術館」改為「國立臺灣美術館」，並將「國立臺灣美術館」改為「國立臺灣美術館」。此項公告，係根據《國立臺灣美術館組織規程》之規定，將「國立臺灣美術館」改為「國立臺灣美術館」。此項公告，係根據《國立臺灣美術館組織規程》之規定，將「國立臺灣美術館」改為「國立臺灣美術館」。

[illegible]

1075 4 2 8

W. J. + C. L. / RMB 62

[illegible][illegible]

资料来源:根据《中国统计年鉴》(2006)整理。

1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 26

1992年12月26日、1993年1月1日、1993年1月15日、1993年1月22日、1993年1月29日、1993年2月5日、1993年2月12日、1993年2月19日、1993年2月26日、1993年3月5日、1993年3月12日、1993年3月19日、1993年3月26日、1993年4月2日、1993年4月9日、1993年4月16日、1993年4月23日、1993年4月30日、1993年5月7日、1993年5月14日、1993年5月21日、1993年5月28日、1993年6月4日、1993年6月11日、1993年6月18日、1993年6月25日、1993年7月2日、1993年7月9日、1993年7月16日、1993年7月23日、1993年7月30日、1993年8月6日、1993年8月13日、1993年8月20日、1993年8月27日、1993年9月3日、1993年9月10日、1993年9月17日、1993年9月24日、1993年10月1日、1993年10月8日、1993年10月15日、1993年10月22日、1993年10月29日、1993年11月5日、1993年11月12日、1993年11月19日、1993年11月26日、1993年12月3日、1993年12月10日、1993年12月17日、1993年12月24日、1994年1月7日、1994年1月14日、1994年1月21日、1994年1月28日、1994年2月4日、1994年2月11日、1994年2月18日、1994年2月25日、1994年3月4日、1994年3月11日、1994年3月18日、1994年3月25日、1994年4月1日、1994年4月8日、1994年4月15日、1994年4月22日、1994年4月29日、1994年5月6日、1994年5月13日、1994年5月20日、1994年5月27日、1994年6月3日、1994年6月10日、1994年6月17日、1994年6月24日、1994年7月1日、1994年7月8日、1994年7月15日、1994年7月22日、1994年7月29日、1994年8月5日、1994年8月12日、1994年8月19日、1994年8月26日、1994年9月2日、1994年9月9日、1994年9月16日、1994年9月23日、1994年9月30日、1994年10月7日、1994年10月14日、1994年10月21日、1994年10月28日、1994年11月4日、1994年11月11日、1994年11月18日、1994年11月25日、1994年12月2日、1994年12月9日、1994年12月16日、1994年12月23日、1995年1月6日、1995年1月13日、1995年1月20日、1995年1月27日、1995年2月3日、1995年2月10日、1995年2月17日、1995年2月24日、1995年3月2日、1995年3月9日、1995年3月16日、1995年3月23日、1995年3月30日、1995年4月6日、1995年4月13日、1995年4月20日、1995年4月27日、1995年5月4日、1995年5月11日、1995年5月18日、1995年5月25日、1995年6月1日、1995年6月8日、1995年6月15日、1995年6月22日、1995年6月29日、1995年7月6日、1995年7月13日、1995年7月20日、1995年7月27日、1995年8月3日、1995年8月10日、1995年8月17日、1995年8月24日、1995年8月31日、1995年9月7日、1995年9月14日、1995年9月21日、1995年9月28日、1995年10月5日、1995年10月12日、1995年10月19日、1995年10月26日、1995年11月2日、1995年11月9日、1995年11月16日、1995年11月23日、1995年11月30日、1995年12月7日、1995年12月14日、1995年12月21日、1996年1月4日、1996年1月11日、1996年1月18日、1996年1月25日、1996年2月1日、1996年2月8日、1996年2月15日、1996年2月22日、1996年2月29日、1996年3月6日、1996年3月13日、1996年3月20日、1996年3月27日、1996年4月3日、1996年4月10日、1996年4月17日、1996年4月24日、1996年4月30日、1996年5月7日、1996年5月14日、1996年5月21日、1996年5月28日、1996年6月4日、1996年6月11日、1996年6月18日、1996年6月25日、1996年7月2日、1996年7月9日、1996年7月16日、1996年7月23日、1996年7月30日、1996年8月6日、1996年8月13日、1996年8月20日、1996年8月27日、1996年9月3日、1996年9月10日、1996年9月17日、1996年9月24日、1996年9月30日、1996年10月7日、1996年10月14日、1996年10月21日、1996年10月28日、1996年11月4日、1996年11月11日、1996年11月18日、1996年11月25日、1996年12月2日、1996年12月9日、1996年12月16日、1996年12月23日、1997年1月6日、1997年1月13日、1997年1月20日、1997年1月27日、1997年2月3日、1997年2月10日、1997年2月17日、1997年2月24日、1997年3月2日、1997年3月9日、1997年3月16日、1997年3月23日、1997年3月30日、1997年4月6日、1997年4月13日、1997年4月20日、1997年4月27日、1997年5月4日、1997年5月11日、1997年5月18日、1997年5月25日、1997年6月1日、1997年6月8日、1997年6月15日、1997年6月22日、1997年6月29日、1997年7月6日、1997年7月13日、1997年7月20日、1997年7月27日、1997年8月3日、1997年8月10日、1997年8月17日、1997年8月24日、1997年8月31日、1997年9月7日、1997年9月14日、1997年9月21日、1997年9月28日、1997年10月5日、1997年10月12日、1997年10月19日、1997年10月26日、1997年11月2日、1997年11月9日、1997年11月16日、1997年11月23日、1997年11月30日、1997年12月7日、1997年12月14日、1997年12月21日、1998年1月4日、1998年1月11日、1998年1月18日、1998年1月25日、1998年2月1日、1998年2月8日、1998年2月15日、1998年2月22日、1998年2月29日、1998年3月6日、1998年3月13日、1998年3月20日、1998年3月27日、1998年4月3日、1998年4月10日、1998年4月17日、1998年4月24日、1998年4月30日、1998年5月7日、1998年5月14日、1998年5月21日、1998年5月28日、1998年6月4日、1998年6月11日、1998年6月18日、1998年6月25日、1998年7月2日、1998年7月9日、1998年7月16日、1998年7月23日、1998年7月30日、1998年8月6日、1998年8月13日、1998年8月20日、1998年8月27日、1998年9月3日、1998年9月10日、1998年9月17日、1998年9月24日、1998年9月30日、1998年10月7日、1998年10月14日、1998年10月21日、1998年10月28日、1998年11月4日、1998年11月11日、1998年11月18日、1998年11月25日、1998年12月2日、1998年12月9日、1998年12月16日、1998年12月23日、1999年1月6日、1999年1月13日、1999年1月20日、1999年1月27日、1999年2月3日、1999年2月10日、1999年2月17日、1999年2月24日、1999年3月2日、1999年3月9日、1999年3月16日、1999年3月23日、1999年3月30日、1999年4月6日、1999年4月13日、1999年4月20日、1999年4月27日、1999年5月4日、1999年5月11日、1999年5月18日、1999年5月25日、1999年6月1日、1999年6月8日、1999年6月15日、1999年6月22日、1999年6月29日、1999年7月6日、1999年7月13日、1999年7月20日、1999年7月27日、1999年8月3日、1999年8月10日、1999年8月17日、1999年8月24日、1999年8月31日、1999年9月7日、1999年9月14日、1999年9月21日、1999年9月28日、1999年10月5日、1999年10月12日、1999年10月19日、1999年10月26日、1999年11月2日、1999年11月9日、1999年11月16日、1999年11月23日、1999年11月30日、1999年12月7日、1999年12月14日、1999年12月21日、2000年1月4日、2000年1月11日、2000年1月18日、2000年1月25日、2000年2月1日、2000年2月8日、2000年2月15日、2000年2月22日、2000年2月29日、2000年3月6日、2000年3月13日、2000年3月20日、2000年3月27日、2000年4月3日、20

[illegible]

15. 4: 1, 1, 1, 1

• • •

1. \mathbb{R}^n 上のベクトル空間 V 上の線形変換 T の行列 A は、 T の基底 $\{v_1, \dots, v_n\}$ に対する基底 $\{w_1, \dots, w_n\}$ に対する行列 B と相似変換 P によって $A = P^{-1}BP$ と表すことができる。

1.27E

[illegible]

報告によれば、この研究で、その結果は、 α と β の間に、 $\alpha < \beta$ の関係を認め、 α と β の差は、 α と β の平均値の約1.5倍であった。また、 α と β の差は、 α と β の平均値の約1.5倍であった。また、 α と β の差は、 α と β の平均値の約1.5倍であった。

[illegible]

故 $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = 0$, 从而 $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = 0$.

உதாரணம்: 1000 க்கு மேல்

[illegible]

1. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

2. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

3. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

4. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

5. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

6. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

7. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

8. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

9. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

10. 下列各式中，正确的是（ ）

A. $\sqrt{a^2} = a$ B. $\sqrt{a^2} = -a$ C. $\sqrt{a^2} = |a|$ D. $\sqrt{a^2} = \pm a$

[illegible]

* 56789, 4000 500, 500, 500, 500, 500, 500, 500, 500, 500

[illegible][illegible][illegible]

「元寇」で有名な、この一帯は戦国時代から江戸時代にかけて、多くの大名が領地をもち、また、幕府の支庁として、徳川幕府の政治・経済の中心地として、発展した。この一帯は、戦国時代から江戸時代にかけて、多くの大名が領地をもち、また、幕府の支庁として、徳川幕府の政治・経済の中心地として、発展した。

[illegible]

また、この「おとぎ話」が「おとぎ話」であることは、その序文に記されている。

[illegible]

③ 由图可知, 反应物中除含 C、H 外, 还含有 O。设该化合物的分子式为 $C_xH_yO_z$, 则有

[illegible]

「このように、高品質な製品を供給する能力の向上は、国際市場での競争力を高めることに大きく貢献する。また、高品質な製品を供給する能力の向上は、国内市場での競争力を高めることに大きく貢献する。また、高品質な製品を供給する能力の向上は、国内市場での競争力を高めることに大きく貢献する。」

“……” 他停頓片刻，才緩緩地吐出這句話。他低著頭，目光落在自己的腳上，彷彿在尋找什麼。他沉默了許久，才又開口說道：“……”

例 1 已知 $\triangle ABC$ 中, $\angle C = 90^\circ$, $\angle A = 30^\circ$, $BC = 1$, 求 AB 的长.

7. 已知 $\frac{1}{x} + \frac{1}{y} = \frac{1}{z}$, 求 $\frac{xy}{x+y}$ 的值。

姓名：____ 学号：____

得分：____

[illegible]

1. 1990年12月25日，在《人民日报》发表署名文章《中国要实行“三民主义”》，主张“三民主义”是中国的根本出路，并攻击中国共产党“搞封建专制”。

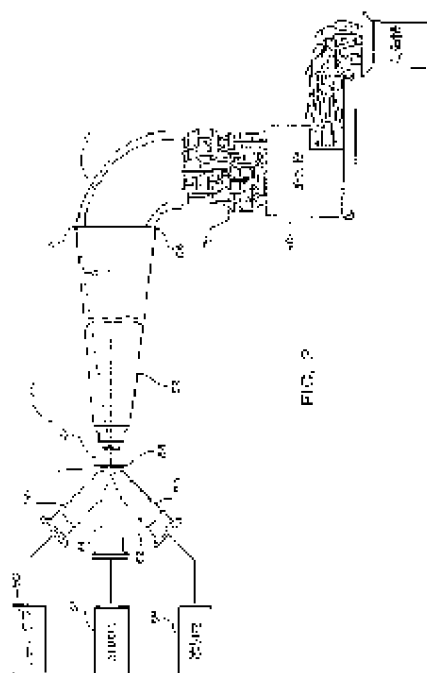


FIG. 2

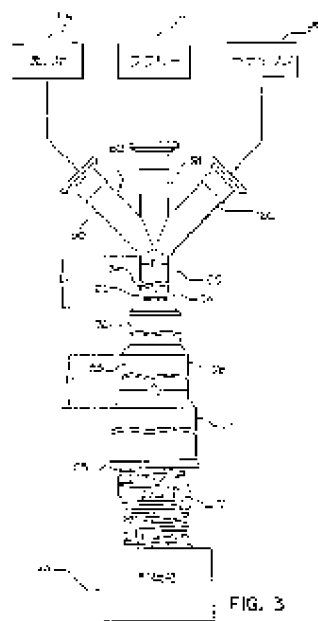


FIG. 3

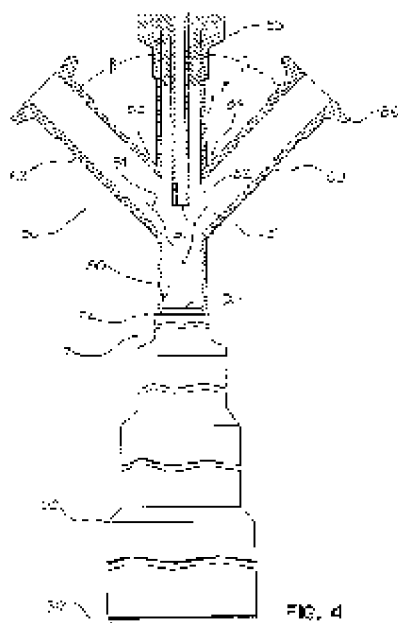


FIG. 4

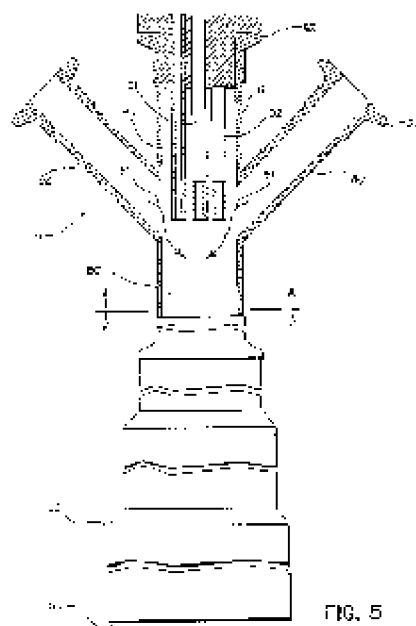


FIG. 5

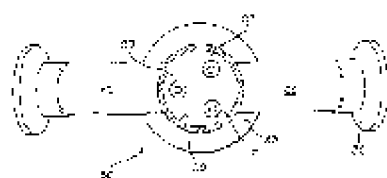


FIG. 6

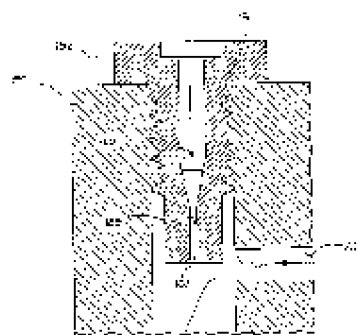


FIG. 7

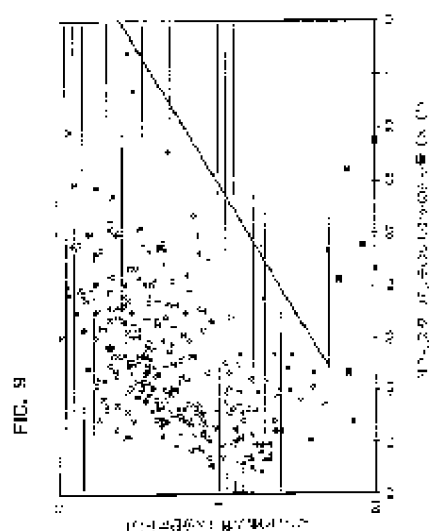


FIG. 9

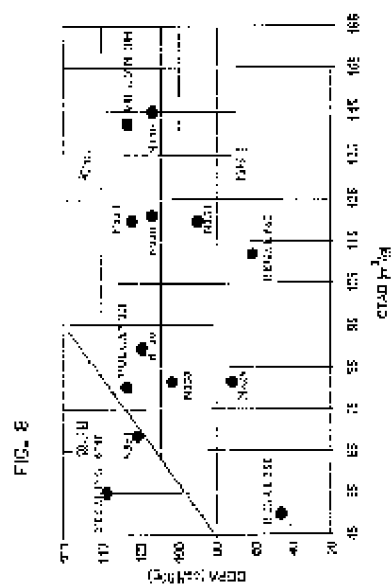


FIG. 8

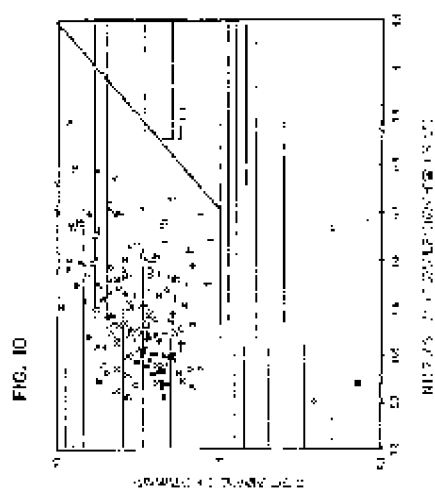


FIG. 10

FIG. 15

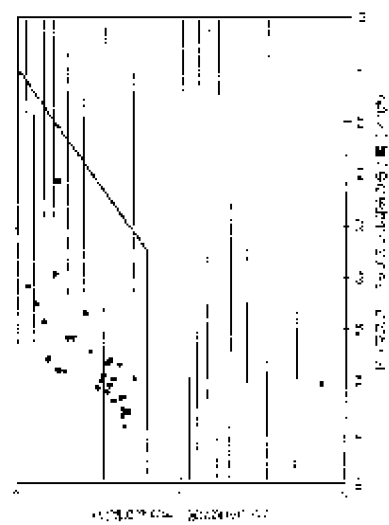


FIG. 16

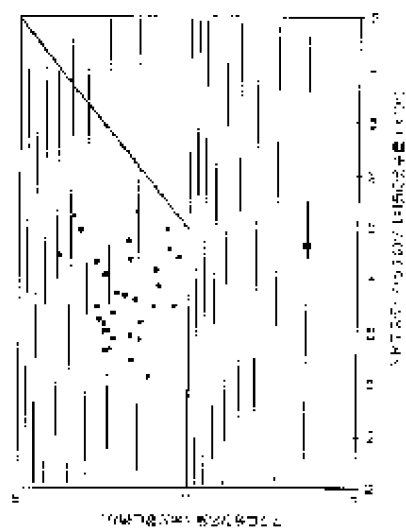


FIG. 17

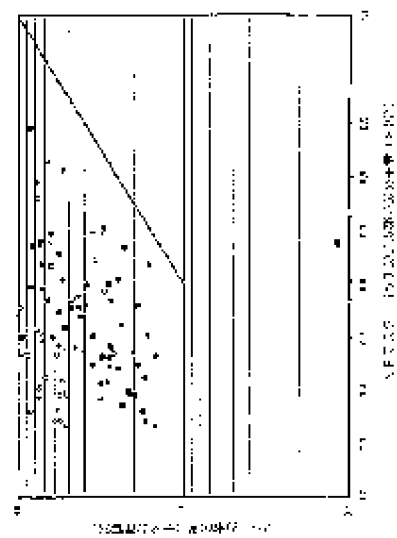


FIG. 18

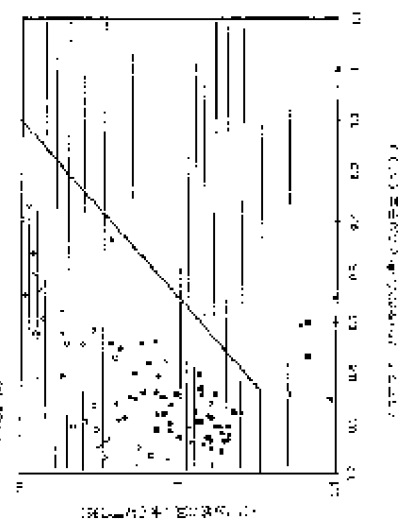


FIG. 19

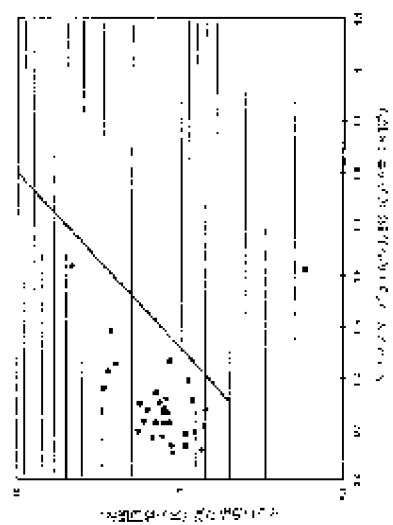


FIG. 20

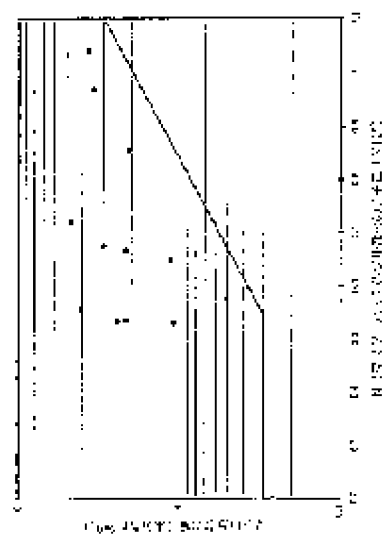


FIG. 21

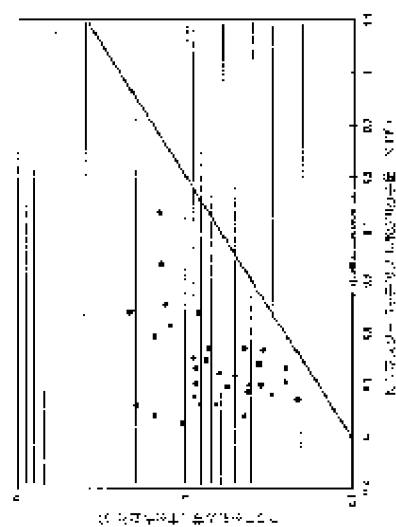


FIG. 22

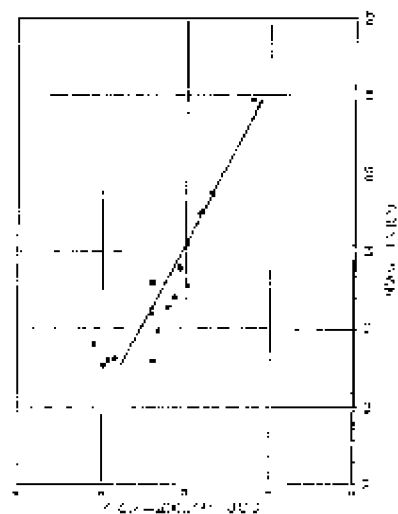


FIG. 23

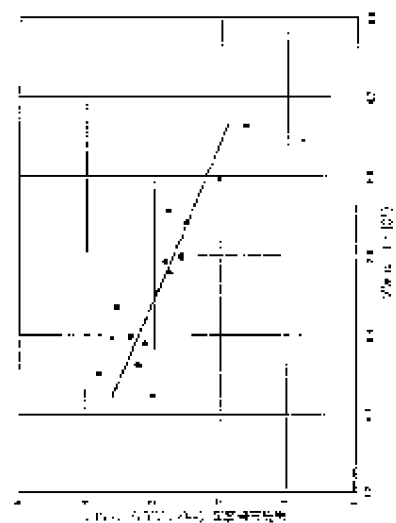


FIG. 24

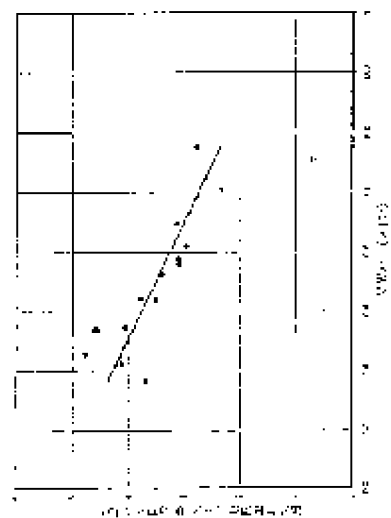


FIG. 25

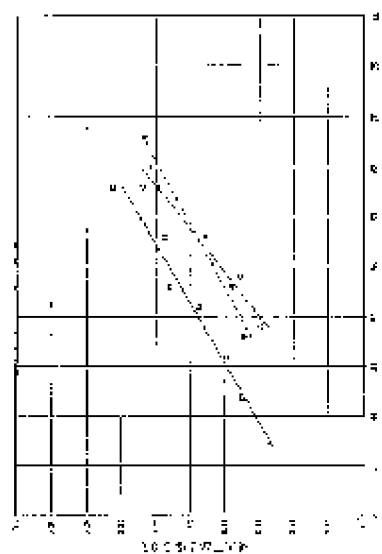


FIG. 26

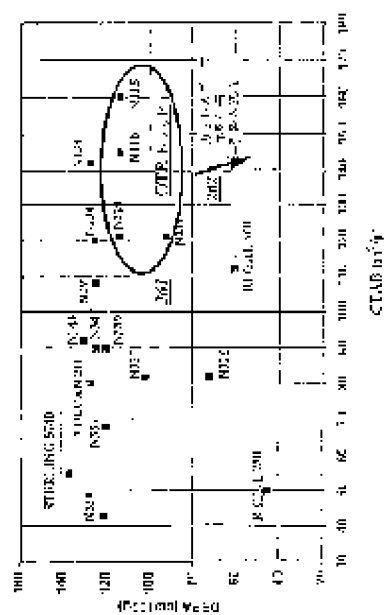


FIG. 26

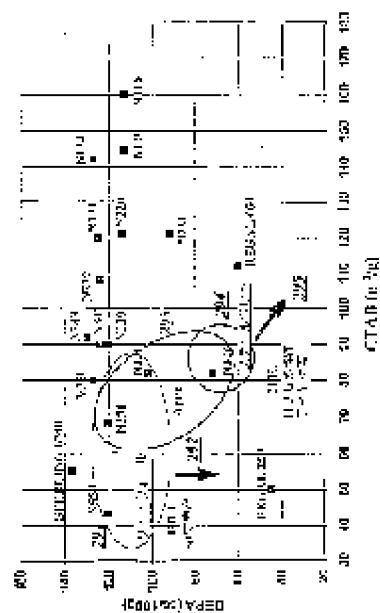


FIG. 27

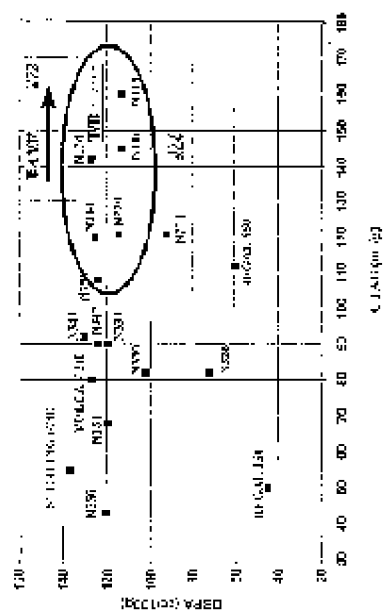


FIG. 28

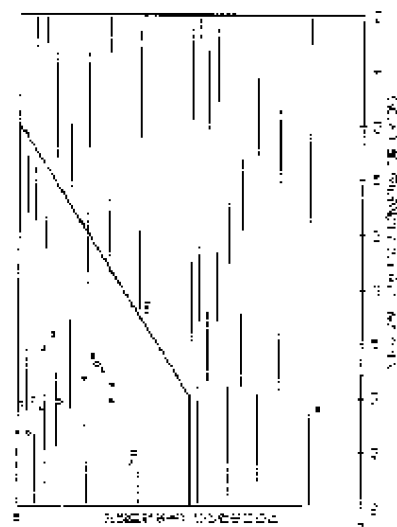


FIG. 29

